

Trabalho Conclusão Curso

ESTUDO DE CASO: REMOÇÃO DE SILOXANOS DO BIOGÁS PRODUZIDO NO ATERRO SANITÁRIO DE BRUSQUE/SC ATRAVÉS DE CARVÃO ATIVADO

Rafael da Silva Santos

Florianópolis, 2018



Universidade Federal de Santa Catarina
Curso de Graduação em Engenharia
Sanitária e Ambiental

RAFAEL DA SILVA SANTOS

**ESTUDO DE CASO: REMOÇÃO DE SILOXANOS DO BIOGÁS
PRODUZIDO NO ATERRO SANITÁRIO DE BRUSQUE/SC
ATRAVÉS DE CARVÃO ATIVADO**

Trabalho submetido à Banca Examinadora
como parte dos requisitos para Conclusão do
Curso de Graduação em Engenharia Sanitária
e Ambiental – TCC II

Orientador: Prof. Dr. Paulo Belli Filho

FLORIANÓPOLIS, (SC)
JULHO/2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

santos, rafael da silva
estudo de caso: remoção de siloxanos do biogás
produzido no Aterro sanitário de Brusque/SC através
de carvão ativado / rafael da silva santos ;
orientador, paulo melli filho, 2018.
93 p.

trabalho de conclusão de curso (graduação) -
universidade federal de santa catarina, centro
tecnológico, graduação em engenharia sanitária e
ambiental, Florianópolis, 2018.

inclui referências.

1. engenharia sanitária e ambiental. 2.
siloxanos. 3. carvão ativado. 4. purificação de
biogás. 5. Aterro sanitário. i. melli filho, paulo.
ii. universidade federal de santa catarina.
graduação em engenharia sanitária e ambiental. iii.
título.

**ESTUDO DE CASO: REMOÇÃO DE SILOXANOS DO BIOGÁS
PRODUZIDO NO ATERRO SANITÁRIO DE BRUSQUE/SC
ATRAVÉS DE CARVÃO ATIVADO**

RAFAEL DA SILVA SANTOS

Trabalho submetido à Banca Examinadora
como parte dos requisitos para Conclusão do
Curso de Graduação em Engenharia Sanitária
e Ambiental –TCC II

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Paulo Belli Filho
(Orientador)



Prof. Dr. Leonardo Hoinaski
(Banca examinadora)



Dr. Ricardo Hartmann
(Banca examinadora)

FLORIANÓPOLIS, (SC)
JULHO/2018

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Marilene e Otoney, pelo amor, dedicação, suporte e apoio durante esta e tantas outras etapas importantes para mim.

A toda a minha família, que também sempre me apoiou e esteve presente em vários momentos.

À *École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes* (ENSCR), que permitiu a realização do meu estágio na França, experiência que agregou conhecimentos a este Trabalho, e ao meu professor orientador nesse momento, Sylvain Giraudet, sempre muito disposto a sanar minhas dúvidas.

Ao Professor Paulo Belli, por ter aceitado o papel de orientador, pela confiança em meu trabalho e também por acreditar na minha capacidade.

A todos os meus professores de graduação, pelo conhecimento transmitido.

A minha namorada, Júlia, e meus amigos, que tornaram essa jornada mais leve e deixaram boas lembranças.

Muito obrigado!

RESUMO

Os siloxanos são caracterizados pela ligação entre o silício e o oxigênio. Eles são comumente encontrados no biogás produzido pela decomposição dos resíduos sólidos em aterros sanitários. Submetidos a altas temperaturas em processos de combustão, os siloxanos se oxidam, formando um depósito de sílica. Esse fato danifica as turbinas e os motores, afetando a produção energética através da combustão do biogás. Assim é necessário estudar como reduzir a concentração desse composto no biogás. Atualmente o tratamento com os carvões ativados mostra-se a opção mais eficiente. Nesse contexto, esse estudo propôs um sistema de purificação de gases por adsorção, utilizando o carvão ativado para remover siloxanos, a ser instalado no Aterro Sanitário de Brusque-SC. O Aterro atualmente não quantifica os siloxanos gerados e também não aproveita toda sua capacidade de geração de energia elétrica. Sendo assim, o sistema proposto é do tipo estático e consta com três leitos de adsorção em paralelo, a fim de que cada leito esteja no ciclo de adsorção, regeneração – dessorção e resfriamento. Assim, uma vez implantado o sistema, o acúmulo de sílica nos motores será reduzido, garantindo um tempo de operação anual maior para o projeto.

PALAVRAS CHAVE: Siloxanos, Carvão Ativado, Purificação de Biogás, Aterro Sanitário.

ABSTRACT

The siloxanes are characterized by the bond between the atom of silicon and oxygen. They are commonly found in the biogas produced by waste decomposition in landfills. When the siloxanes are submitted to high temperatures in combustion process, they oxidize and form a silica deposit. This fact damages the turbine engines and motors, affecting the energy production by the combustion of biogas. Then its necessary study how we can reduce the concentration of siloxanes in the biogas. At the moment, the treatment process with the activated carbon is the one that has shown more efficiency. Given the context, this Project proposes a gas purification system by adsorption, which uses carbon activated to remove siloxanes. This system should be installed in Brusque's Landfill. Nowadays, there aren't equipment's in the Landfill to measure siloxanes and also there isn't a system to exploit the hole energy capacity. Therefore, the type of system proposed is static and counts with three bed adsorption in parallel operation, with the objective to operate these systems simultaneously, regenerating – desorbing and cooling. Once the system is installed, the accumulation of silica in the engines will reduce, ensuring a bigger operation time for the project.

KEY WORDS: Siloxanes, Activated carbon, Biogas Treatment, Landfills.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Mapa de localização do Aterro Sanitário de Brusque – SC...	29
Figura 2: Sistema de purificação de biogás por adsorção em carvão ativado.	32
Figura 3: Modelo de Aterro Sanitário.	34
Figura 4: Princípio global da metanização.	35
Figura 5: Estruturas dos siloxanos, a) linear b) cíclica.....	38
Figura 6: Depósito de sílica nas turbinas e motores I.....	40
Figura 7: Depósito de sílica nas turbinas e motores III.	40
Figura 8: Depósito em válvulas do gerador.....	40
Figura 9: Incrustação em válvulas e turbinas.	41
Figura 10: Exemplo de processo de purificação de biogás.	46
Figura 11: Vapor adsorvido nos poros do adsorvente.	48
Figura 12: Método de produção do carvão ativado	49
Figura 13: Esquema de um reator fechado para medir a adsorção dos siloxanos.....	51
Figura 14: Esquema TGA-MS.	52
Figura 15: Sistema estático de purificação de gás.....	53
Figura 16: Esquema proposto para o aproveitamento de energia no Aterro.	55

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 1: Composição típica do biogás e seus efeitos.	37
Quadro 2: Métodos de análise dos siloxanos no biogás.	42
Quadro 3: Tipos de tratamento do biogás e eficiência de eliminação de siloxanos.....	47

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Coletas de dados de campo para caracterização do biogás do Aterro.	30
Tabela 2: Especificação Técnica do Carbone 119.	31
Tabela 3: Projetos de referência de Aterros Sanitários no Brasil.	34
Tabela 4: Composição do biogás para diferentes substratos.	36
Tabela 5: Principais siloxanos encontrados no biogás.	39
Tabela 6: Características físicas dos carvões ativados.	50
Tabela 7: Parâmetros de projeto de adsorção por carvão ativado.	56
Tabela 8: Parâmetros de Projeto.....	63
Tabela 9: Parâmetros de Projeto para Massa de Carvão Ativado.....	63
Tabela 10: Parâmetros de Projeto para o cilindro de Adsorção.....	64
Tabela 11: Parâmetros do Tempo de Adsorção.....	65
Tabela 12: Perda de Carga na Tubulação e Acessórios.....	66
Tabela 13: Parâmetros para Regeneração do Carvão Ativado.	67
Tabela 14: Parâmetros do Condensador.....	68

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP: Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM: *American Society for Testing and Materials*
CAG: Carvão Ativado Granular
CG: Cromatografia Gasosa
CIP: *Chimie et Ingénierie des Procédés*
CLAE: Cromatografia líquida de alta eficiência
CLP: Controlador Lógico Programável
COV: Compostos Orgânicos Voláteis
DQO: Demanda química de oxigênio
ENSCR: *École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes*
EPA: Environmental Protection Agency
FID: Detector de Chama Ionizável
GNV: Gás Natural Veicular
LA: Leito de Adsorção
MDL: Mecanismo de desenvolvimento limpo
MS: Espectrômetro de massa
RJ: Estado do Rio de Janeiro
SC: Estado de Santa Catarina
SP: Estado de São Paulo
TGA: Termogravimétrica

LISTA DE SÍMBOLOS

%: Percentagem
 ΔP : Perda de carga (Pa ou cmH₂O)
 μ : micro
 ρ_{AR} : Massa específica do ar (kg/m³)
 ρ_B : Massa específica do biogás (kg/m³)
A: Área de adsorção (m²)
 A_C : Área do condensador (m²)
atm: Atmosfera
 C_e : Concentração em fase gasosa (mol.m⁻³)
CH₄: Gás metano
 C_i : Concentração inicial (mol.m⁻³)
cm: Centímetro
cm³: Centímetro cúbico
CO: Monóxido de carbono
CO₂: Gás carbônico
D: Diâmetro interno do duto (m)
d: Densidade do carvão ativado (g/cm³)
 D_A : Diâmetro do cilindro de adsorção (m)
 D_C : Diâmetro do condensador (m)
 D_{LA} : Diâmetro do leito de adsorção (m)
Dx: Representação dos siloxanos cíclicos
D₃: Hexametilcyclotrisiloxano
D₄: Octametilcyclotetrasiloxano
D₅: Decametilcyclopentasiloxano
D₆: Dodecametilcyclohexasiloxano
f: Coeficiente de atrito
g: Grama
h: Hora
 h_C : Altura do condensador (m)
 h_{LA} : Altura do leito de adsorção (m)
 h_T : Altura do cilindro de adsorção (m)
H₂O: Água
H₂S: Ácido sulfídrico
H₂SO₄: Ácido sulfúrico
H₃PO₄: Ácido fosfórico
I₂: Iodo
K: Coeficiente de perda de carga do acessório.
kg: Quilograma

KPa: Quilopascal
 KVA: Quilovoltampere
 KWh: Quilowatthora
 L: Litro
 L_{TUB} : Comprimento da tubulação (m)
 L_T : Comprimento total (m)
 L_{eq} : Comprimento equivalente (m)
 L_x : Representação dos siloxanos lineares
 L_2 : Hexametildisiloxano
 L_3 : Octametiltrisiloxano
 L_4 : Decametiltetrasiloxano
 h : Altura do leito de adsorção (m)
 M : Média do peso molecular dos gases – siloxanos (g/mol)
 m : Metro
 m_A : Massa do carvão ativado (g ou kg)
 mg : Miligrama
 m_{SD} : Massa de siloxanos dessorvida (g);
 MJ : Megajoule
 mm : Milímetro
 MW : Megawatt
 M_x : Peso molecular do composto x (g/mol)
 m^2 : Metro quadrado
 m^3 : Metro cúbico
 n : Nano
 $NaOH$: Hidróxido de sódio
 NH_3 : Amônia
 Nm^3 : Normal metro cúbico
 NO_x : Óxidos de nitrogênio
 n_T : Número total de mols do gás adsorvido (mol)
 n_x : Número de mols do componente x (mol)
 N_2 : Nitrogênio
 O_2 : Oxigênio
 P : Pressão atmosférica (Pa)
 ppm : Parte por milhão
 $psig$: Libras por polegada quadrada
 Q_B : Vazão média de biogás (m^3/h)
 q_e : Quantia adsorvida ($mol.kg^{-1}$)
 Q_M : Vazão média de metano (m^3/h)
 Q_P : Vazão de projeto - biogás (m^3/h)
 Q_{PP} : Vazão de biogás do projeto piloto (Nm^3/h)
 Q_R : Vazão de regeneração (m^3/h)

R_{AR} : Constante do ar (J/kg.K)

R\$: Real

s: Segundo

SiO₂: Sílica

SO₂: Dióxido de enxofre

T: Temperatura (°C ou K)

t: Tempo de adsorção (min)

t_D: Tempo de ciclo de dessorção (min ou hora)

v: Velocidade do biogás (m/s)

V: Volume do reator (m³)

V_B: Volume de biogás (m³)

V_C: Volume de água para condensação (m³ ou L)

V_D: Volume de gás dessorvido (m³)

V_{LA}: Volume do leito de adsorção (cm³ ou m³)

v_T: Velocidade do gás na tubulação (m/s)

V_T: Volume do cilindro de adsorção (m³)

y_i: Concentração de entrada do gás – siloxanos (ppm ou g/m³)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	25
2 OBJETIVOS	27
2.1 OBJETIVO PRINCIPAL	27
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	27
3 CARACTERIZAÇÃO DO ATERRO SANITÁRIO.....	29
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	33
4.1 ATERROS SANITARIOS	33
4.1.1 Projetos de referência	34
4.2 BIOGÁS.....	35
4.3 OS SILOXANOS	38
4.3.1 Concentração de siloxanos no biogás e problemas associados	39
4.3.2 Métodos de análise dos siloxanos no biogás	41
4.3.3 Normas e legislações.....	42
4.4 PROCESSO E TIPOS DE TRATAMENTO DO BIOGÁS	45
4.5 ADSORÇÃO POR CARVÃO ATIVADO	48
4.6 ESTUDO DE CASO: ADSORÇÃO DE SILOXANOS POR CARVÃO ATIVADO.....	50
4.7 SISTEMA DE PURIFICAÇÃO DE GASES POR ADSORÇÃO ..	52
5 METODOLOGIA	55
5.1 DIMENSIONAMENTO DO SISTEMA DE PURIFICAÇÃO DE GASES POR ADSORÇÃO DE SILOXANOS.....	55
5.1.1 Vazão de projeto, área de adsorção e diâmetro.....	56
5.1.2 Massa de carvão ativado.....	57
5.1.3 Altura do Cilindro de Adsorção.....	58
5.1.4 Tempo de adsorção.....	58
5.1.5 Perda de Carga.....	59
5.1.6 Vapor de Regeneração	60
5.1.7 Condensador	61

5.2 DESENHO DO SISTEMA DE PURIFICAÇÃO DE GASES POR ADSORÇÃO.....	61
5.3 ELABORAÇÃO DAS PROPOSIÇÕES.....	61
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	63
6.1 SISTEMA DE PURIFICAÇÃO DE BIOGÁS POR ADSORÇÃO	63
6.1.1 Vazão de projeto, área de adsorção e diâmetro.....	63
6.1.2 Leito de adsorção e massa de carvão ativado	63
6.1.3 Dimensões do Cilindro de Adsorção.....	64
6.1.4 Tempo de Adsorção	64
6.1.5 Perda de Carga.....	65
6.1.6 Vapor de Regeneração.....	66
6.1.7 Condensador.....	67
6.2 DESENHO DO SISTEMA DE PURIFICAÇÃO DE GASES POR ADSORÇÃO.....	68
6.3 PROPOSIÇÕES PARA O SISTEMA DE PURIFICAÇÃO DE BIOGÁS DO ATERRO SANITÁRIO DE BRUSQUE.....	68
7 CONCLUSÃO.....	71
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	73
APÊNDICES	77
ANEXOS.....	85

1 INTRODUÇÃO

Atualmente a produção de biogás recebe incentivos financeiros por ser um recurso energético renovável em escala mundial. Isso se deve ao fato de que a matéria prima do processo de geração de biogás são os resíduos domiciliares e os agrícolas, as águas residuárias agrícolas, industriais e urbanas. Assim, o biogás é resultado da metanização, que consiste em um processo de transformação biológica, no qual as matérias orgânicas complexas presentes nesses resíduos e efluentes tornam-se mais simples com a ajuda de bactérias anaeróbias. O resultado desse processo é a formação do gás o metano (CH_4), junto com gás carbônico (CO_2), e outros gases em menor proporção.

Para valorizar e aumentar a produtividade do biogás é necessário haver uma alta taxa de metano (CH_4), mas também se deve reduzir a concentração dos compostos que são prejudiciais aos equipamentos de produção de energia (turbinas, motores e etc). Entre esses compostos estão os siloxanos, que são caracterizados por serem pouco voláteis e por conterem a ligação silício-oxigênio. Eles são comumente encontrados no biogás proveniente de resíduos domiciliares e efluentes urbanos, devido ao seu uso nas indústrias de cosméticos, xampus e detergentes. Quando os siloxanos são submetidos a altas temperaturas, eles se oxidam e formam um depósito de sílica, um material rígido capaz de prejudicar e degradar o funcionamento de turbinas, das caldeiras e dos motores utilizados para produzir energia.

Por consequência disso, há necessidade de eliminar esses compostos do biogás. Um processo de tratamento eficaz e frequentemente utilizado é a adsorção através do carvão ativado em grão.

Uma pesquisa realizada no *Laboratoire CIP – Chimie et Ingénierie des Procédés*, na *École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes* (ENSCR), na cidade de Rennes – França visou avaliar o desempenho do carvão ativado de adsorver os siloxanos. Desse modo, quatro tipos de carvão ativado foram testados: dois em grão (Pica B1 e NC60) e dois em fibra de tecido (Dacarb THC 515 e CCI FM30K). E também, dois tipos de siloxanos foram escolhidos para as análises, o decametiltetrasiloxano (L_4) e o octametiltetrasiloxano (D_4), representando os siloxanos de cadeia linear e cíclica, respectivamente. Todos os carvões apresentaram resultados satisfatórios, entretanto o carvão ativado Pica B1 mostrou-se mais eficiente que os outros carvões.

Nesse contexto, como os carvões ativados mostraram uma boa eficiência para remover os siloxanos, o objetivo principal deste projeto é realizar um estudo de caso propondo um sistema de purificação para o biogás do Aterro Sanitário de Brusque – SC, utilizando o método de adsorção por carvão ativado, para remoção dos siloxanos.

Um sistema de purificação de gases por carvão ativado há duas etapas principais de tratamento: a adsorção e a regeneração – dessorção. Usualmente os sistemas são construídos de tal modo que o gás a ser purificado entra na parte superior, enquanto na parte de baixo há saída do gás purificado. Em contrapartida, o sistema de regeneração deve ser o oposto ao sistema de purificação, com entrada do gás na parte de baixo e a saída na parte de cima do purificador.

Caso o projeto de purificação seja aplicado no Aterro Sanitário de Brusque-SC, o tempo de operação das máquinas de geração de energia elétrica, como os motores e as turbinas, irá aumentar, pois o sistema evitará o acúmulo de sílica.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO PRINCIPAL

Propor através de um estudo de caso um sistema de purificação do biogás gerado no Aterro Sanitário de Brusque – SC, utilizando o método de adsorção por carvão ativado, para remover os siloxanos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

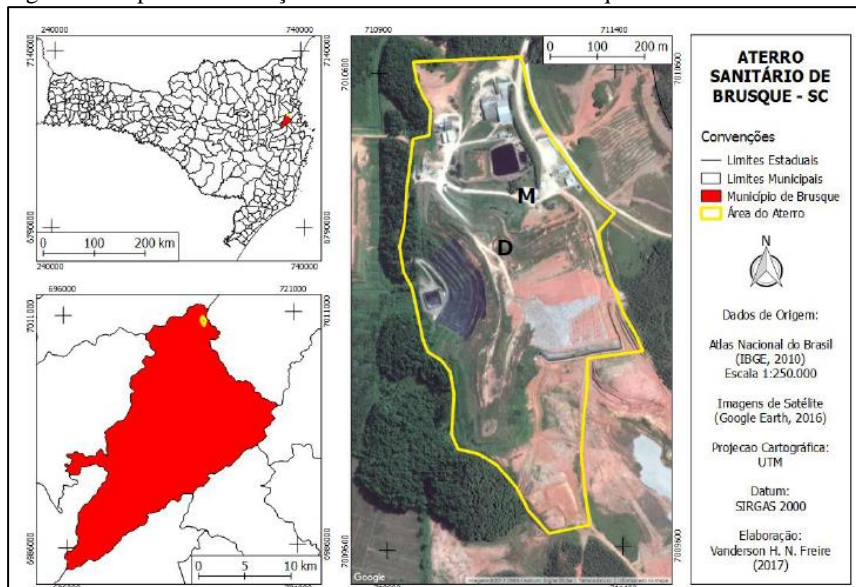
O presente estudo tem como objetivos específicos:

- ✓ Dimensionar um sistema de purificação do biogás para remoção dos siloxanos do Aterro Sanitário de Brusque;
- ✓ Propor alternativas para a purificação do biogás do Aterro Sanitário de Brusque.

3 CARACTERIZAÇÃO DO ATERRO SANITÁRIO

O aterro sanitário em estudo localiza-se em uma região rural, conhecida como Fazenda, no município de Brusque, no Estado de Santa Catarina (Figura 1).

Figura 1: Mapa de localização do Aterro Sanitário de Brusque – SC.



Fonte: Freire, 2018.

Ele é gerenciado pela empresa Recicle Catarinense de Resíduos Ltda e recebe resíduos de sete municípios da região (Araquari, Balneário Piçarras, Barra Velha, Brusque, Guabiruba, Navegantes e Penha), totalizando uma população de 316.716 habitantes (IBGE, 2010).

Segundo *Energy Sector Management Assistance Programme* (ESMAP, 2004), a população mínima para que um aterro sanitário seja atraente para projetos de mecanismo de desenvolvimento limpo (MDL), que tem como objetivo a queima do biogás para aproveitamento energético, é de 200 mil habitantes.

A área em estudo está em operação desde 1997, tem expectativa de vida útil até o ano de 2031 e possui uma área total de 117.182 m². No ano de 2015 o aterro sanitário possuía 1.100.000 toneladas de resíduos armazenados e até o encerramento das atividades do aterro, ele atingirá

uma capacidade máxima de 5.396.100 toneladas de resíduos (SILVESTRE, 2015).

Quanto a geração de biogás, o aterro possui cerca de 23 drenos. Porém, no ano de 2015 somente dois desses drenos estavam produzindo biogás, com uma média de 117,9 Nm³/h (SILVESTRE 2015). Já a pesquisa realizada por Freire (2018) apontou grande redução na geração de biogás do aterro para 12,61±1,60 Nm³/h.

A composição desse biogás foi estudada por Freire (2018) e pode ser visualizada na Tabela 1. Os instrumentos de medição não permitem a análise de siloxanos.

Tabela 1: Coletas de dados de campo para caracterização do biogás do Aterro.

Data	CH₄ (%)	CO₂ (%)	O₂ (%)	H₂S (ppm)	CO (ppm)	T (°C)	Q_{PP} (Nm³/h)
03/11/2016	57,10	42,70	0,20	69,00	27,00	24,00	14,09
08/11/2016	57,20	42,70	0,20	71,00	25,00	34,30	11,35
08/11/2016	57,20	42,70	0,20	71,00	25,00	34,30	11,35
22/11/2016	57,00	42,90	0,10	70,00	22,00	27,40	13,48
28/11/2016	57,40	42,50	0,10	76,00	24,00	42,50	11,36
09/12/2016	56,90	42,90	0,10	74,00	22,00	26,00	14,22
14/12/2016	57,10	42,70	0,10	71,00	25,00	30,60	16,40
08/09/2017	57,00	42,90	0,10	33,00	15,00	35,30	9,69
24/11/2017	57,10	42,80	0,10	23,00	17,00	35,80	11,93
30/11/2017	56,80	43,10	0,10	42,00	16,00	35,90	10,96
Média	57,08	42,79	0,13	60,00	21,80	32,61	12,48

Fonte: Freire, 2018.

O biogás gerado no Aterro é queimado nas saídas dos drenos e não é utilizado para geração de energia elétrica. Entretanto, há um sistema de geração de energia a ser considerado que foi restaurado e adaptado por uma equipe do Laboratório de Combustão e Engenharia de Sistemas Térmicos (LabCET/UFSC). Segundo Silvestre (2015) o motor do projeto trata-se de um motor de ciclo Otto, tipo V8, de 5,7 litros, fornecido pela GM Powertrain, acoplado a um gerador elétrico de modelo WEG 200SI17, de 74 kVA, fornecido pela WEG Máquinas S.A.

Após adaptações realizadas no motor, que inicialmente operava com alimentação a gás natural veicular (GNV), o abastecimento mínimo deve ser de 11,4 Nm³CH₄/h, ou 19 Nm³/h de biogás contendo 60% de

CH₄, para que a geração de energia atinja o valor máximo de 60 KW (FREIRE, 2018).

O processo de purificação do biogás é feito através de uma unidade piloto de colunas de carvão ativado, para remover a concentração de H₂S e siloxanos. O carvão ativado utilizado é fornecido pela empresa Indústria Química Carbomafra S.A. Ele é de tipo granular (CAG) e chama-se Carbono 119.

Segundo a Carbomafra (2011), esse carvão é de origem vegetal, de primeira calcinação, obtido pelo processo físico de ativação. Por ser produzido a partir de cascas de cocos, é dotado de elevada dureza e densidade, facilitando processos que necessitam de regenerações sucessivas. É desenvolvido para trabalhar em leitos fixos e móveis, no tratamento e purificação de diversos fluídos.

Conforme a Especificação Técnica do produto (Anexo 1), de número 1072 do ano de 2011, o Carbono 119 é aplicado para o tratamento de água para remoção de compostos orgânicos, remoção de cloro, gosto e odor, e também no tratamento de efluentes na fase final, para remoção de cor e traços de DQO. As especificações desse produto encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2: Especificação Técnica do Carbono 119.

Aspecto	Grãos preto inodoros, livres de materiais estranhos
Número de Iodo (mg I₂/g)	850 a 950
Cinzas (%)	Máximo 10
Umidade (%)	Máximo 10
Densidade aparente (g/cm³)	0,45 – 0,55
Granulometria (ASTM)	8x16 – 12x25 – 8x30 – 12x40
Dureza (%)	Mínimo 90

Fonte: Carbomafra, 2011.

Assim, compõe o sistema duas colunas de carvão ativado em série (1 e 2) e duas colunas em paralelo (3 e 4). Além disso, há uma coluna (5) que serve para desumidificação. O sistema empregado é mostrado na Figura 2.

Figura 2: Sistema de purificação de biogás por adsorção em carvão ativado.



Fonte: Freire, 2018.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 ATERROS SANITARIOS

Um aterro sanitário pode ser descrito como um reator químico, no qual os resíduos sólidos e a água são os principais substratos, e os efluentes são o lixiviado e o biogás. Portanto, como todo o reator, a quantidade de biogás gerado depende não somente da quantidade de substrato, mas também de outros fatores, como composição, idade e umidade dos resíduos, pH e temperatura (FERNANDES, 2009).

Normalmente para o aproveitamento do biogás em aterros sanitários é necessário drenos horizontais e verticais. Além disso, também se precisa de sopradores, filtros para remoção de material particulado, tanques separadores de condensado, manifolds, Chiller, compressores e um sistema de desumidificação. Tudo isso para garantir a correta captação e pré-tratamento do biogás.

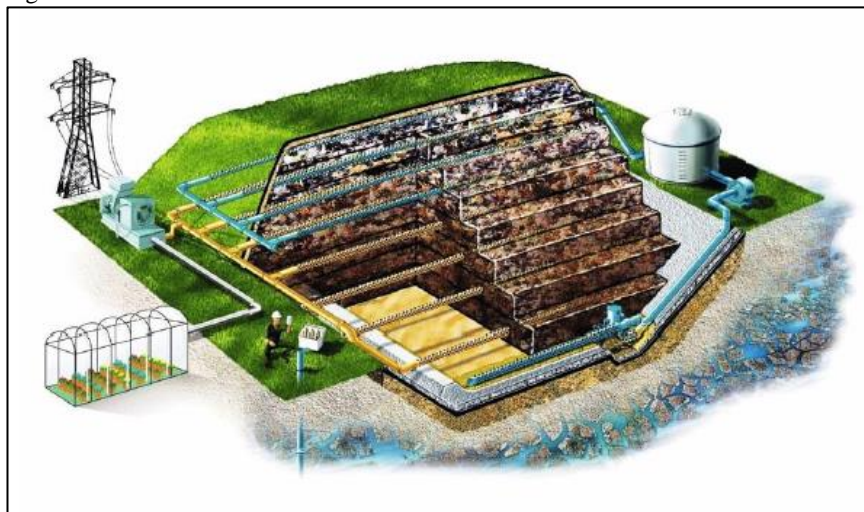
A fim de que o controle e a segurança de um aterro sejam mantidos, devem-se distribuir pontos de amostragem que permitam verificar vazão, temperatura, pressão, composição e umidade do gás gerado, além de um sistema de queima em flare, mesmo que haja aproveitamento do biogás gerado (ICLEI, 2009).

Segundo o Comitê SC de Biogás (2017), caso haja o interesse em gerar energia elétrica, o Aterro deve conter um quadro de comando CLP (Controlador Lógico Programável), sistema para supervisão da planta com *software*, controle de variação de frequência e arquivamento de dados. Quanto que para conectar-se com a distribuidora de energia local, o sistema deve possuir um grupo-gerador, transformador, painéis elétricos, linha de transmissão, e equipamentos de segurança definidos pela concessionária de energia.

Para implantar uma usina de pequeno porte completa, com os equipamentos descritos a cima e toda sua estrutura, deve-se investir entre R\$ 7 e 20 milhões. Normalmente, os custos para ampliação da capacidade dessas usinas são significativamente menores. (COMITÊ SC DE BIOGÁS, 2017).

Na Figura 3 é possível visualizar um aterro sanitário com todos os componentes citados a cima.

Figura 3: Modelo de Aterro Sanitário.



Fonte: Comitê SC De Biogás, 2017.

4.1.1 Projetos de referência

Na Tabela 3 encontram-se informações de Aterros Sanitários no Brasil, que são referências nacionais devido à comercialização de energia ou biometano, e também pelas tecnologias implementadas.

Tabela 3: Projetos de referência de Aterros Sanitários no Brasil.

Aterro	Município	Gás produzido	Capacidade Instalada/ Biometano	Investimento Inicial (R\$)
Canhanduba	Itajaí - SC	Biogás	1,00 MW	7,5 milhões
Caieiras	Caieiras - SP	Biogás	29,5 MW	100,0 milhões
Dois Arcos	São Pedro da Aldeia - RJ	Biometano	15.000 m ³ /d	20,0 milhões
Novo Gramacho	Rio de Janeiro - RJ	Biogás	-	240,0 milhões

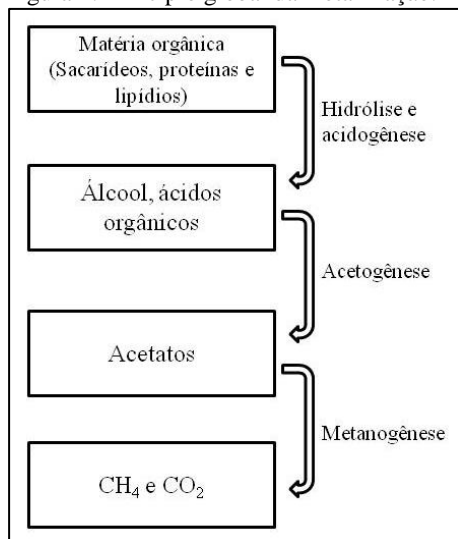
Fonte: Comitê SC de Biogás, 2017.

4.2 BIOGÁS

O biogás é resultado da metanização, que consiste em um processo de transformação biológica, no qual a matéria orgânica complexa torna-se mais simples com a ajuda de bactérias anaeróbias.

Para que a produção de metano seja máxima durante a fermentação, há necessidade de que o substrato seja rico em açúcares e gorduras (moléculas carbonáceas). Após a metanização, cerca de 40 a 80% da matéria orgânica é degradada. Como produtos majoritários dessa reação, na qual ocorre a formação do biogás, há o gás metano (CH_4), o gás carbônico (CO_2) e o ácido sulfídrico (H_2S). Mas também, há compostos formados em baixas concentrações, como por exemplo, os siloxanos, os alcanos e os compostos aromáticos (BOULINGUIEZ, 2010). Ocorre a formação também do digestato, composto de matérias orgânicas pouco biodegradáveis e de matéria inerte em água. O esquema desse processo biológico é representado pela Figura 4.

Figura 4: Princípio global da metanização.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

A composição dos gases e vapores presentes no biogás dependerá da biomassa de entrada, do tipo de processo de metanização e também das condições operacionais do biodigestor (temperatura e concentração residual de oxigênio gasoso e dissolvido).

As principais fontes de substrato para a formação de biogás são:

- ✓ Resíduos orgânicos proveniente da triagem dos resíduos urbanos;
- ✓ Lodos das estações de tratamento de águas residuárias;
- ✓ Efluentes e resíduos industriais, vindos de agroindústrias e indústrias químicas, como de cerveja, conservas, ácidos e fermentos.
- ✓ Efluentes e resíduos agrícolas: estrume, esterco, resíduos orgânicos.

Segundo Turco et al. (2016), a composição do biogás varia conforme a fonte do substrato (Tabela 4).

Tabela 4: Composição do biogás para diferentes substratos.

Constituinte	Gás Natural	Águas Residuais	Restos de Alimentos	Dejetos Animais	Aterros
CH ₄ (% vol.)	80-100	50-60	50-70	45-60	40-55
CO ₂ (% vol.)	< 3	30-40	25-45	35-50	35-50
N ₂ (% vol.)	< 3	< 4	< 4	< 4	< 20
O ₂ (% vol.)	< 0,2	< 1	< 1	< 1	< 2
H ₂ S (ppm)	< 0,1	< 400	< 10.000	< 100	< 200
Enxofre- não H ₂ S (ppm)	< 10	< 1	< 1.000	< 30	< 30
Halogenados (ppm)	< 0,1	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 100
Umidade (%)	< 0,02	~ 3	~ 3	~ 3	~ 3
Siloxanos (ppm)	-	< 100	-	-	< 200

Fonte: Adaptado de Turco et al., 2016.

O biogás formado nos aterros sanitários possui como fonte de substrato os resíduos orgânicos provenientes dos resíduos urbanos. Neste caso, segundo Nam et al. (2013) a composição do biogás consiste em 40-60% de metano, 40-50% de gás carbônico e tem um alto poder calorífico (35 – 40 MJ/Nm³).

No Quadro 1 apresenta-se a relação dos compostos presentes no biogás, com suas respectivas concentrações em volume e seus efeitos negativos para o aproveitamento energético.

Quadro 1: Composição típica do biogás e seus efeitos.

Compostos	Concentração (% em volume)	Efeitos
CH ₄	40 - 60	Principal componente para geração de energia elétrica devido ao seu alto poder calorífico.
CO ₂	25 – 50	Redução da capacidade calorífica; Aumento do índice de metano; Fonte de corrosão se o gás contém água-umidade; Degradação das pilhas alcalinas combustíveis.
H ₂ S e compostos sulfurados	0– 1	Corrosão nos equipamentos; Fonte de SO ₂ e H ₂ SO ₄ ; Anticatalisadores.
NH ₃	0– 3	Fonte de NO _x quando há combustão; Degradação das pilhas combustíveis; Aumento do efeito antirruído dos motores.
N ₂	0 – 5	Redução da capacidade calorífica.
H ₂ O	0– 5	Fonte indireta de corrosão; Risco de condensação nas partes frias que pode prejudicar a instrumentação; Prejudicial para as pilhas a combustão.
Siloxanos	0 – 100 mg.m ⁻³	Abrasão após a combustão pela formação dos cristais de SiO ₂ ; Redução da eficiência dos catalisadores; Alteração do funcionamento dos sistemas à combustão.
Compostos halogenados	0 – 100 mg.m ⁻³	Fonte de corrosão após a combustão devido aos subprodutos formados.

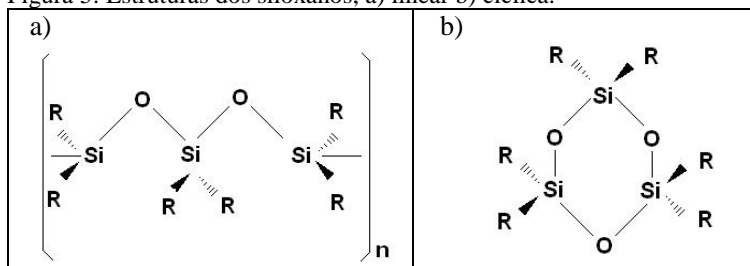
Fonte: Boulinguez, 2010.

4.3 OS SILOXANOS

Segundo a definição da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, 2014), os siloxanos são hidretos saturados de silício-oxigênio com cadeias ramificadas ou não ramificadas, as quais se alteram átomos de silício e oxigênio (cada par de átomos de silício está separado por um átomo individual de oxigênio).

Para classificar os siloxanos, podemos distingui-los em dois grupos em função da sua estrutura: compostos lineares e compostos cíclicos. Os siloxanos de cadeia linear são representados pela denominação L_x, enquanto os siloxanos de cadeia cíclica são simbolizados pelo termo D_x. A letra “x” indica a quantidade de átomos de silício na estrutura molecular. A Figura 5 ilustra as estruturas dos siloxanos.

Figura 5: Estruturas dos siloxanos, a) linear b) cíclica.



Fonte: Ortega, 2010.

Os siloxanos são pouco tóxicos e alérgicos, pouco inflamáveis e possuem baixa tensão superficial. Além disso, tem alta hidrofobicidade, boas propriedades de isolamento térmica e elétrica, boa estabilidade química e térmica (mais de 150°C para maioria dos siloxanos) e enfim, possuem propriedades antiadesivas e lubrificantes.

Portanto, o campo de aplicação industrial desses compostos é vasto, sendo eles aplicados em quase todas as indústrias e sua utilização é massiva nos produtos de consumos de últimas gerações (BOULINGUIEZ, 2010). Alguns exemplos de aplicação dos siloxanos são nas indústrias de detergentes, xampus e cosméticos. Como consequência, muitos desses produtos são descartados e encaminhados aos aterros sanitários, onde ocorre a decomposição dos siloxanos.

Como eles possuem uma alta pressão de vapor e baixa solubilidade em água, podem ser facilmente encontrados no biogás de aterros sanitários de diferentes formas (Tabela 5).

Tabela 5: Principais siloxanos encontrados no biogás.

Nome	Fórmula	Massa Molar (g.mol ⁻¹)	Ponto de Ebulição (°C)	Pressão de vapor à 25°C (kPa)
Hexametildisiloxano (L ₂)	C ₆ H ₁₈ OSi ₂	162,4	106,9	41,20
Decametiltetrasiloxano (L ₄)	C ₁₀ H ₃₀ O ₃ Si ₄	310,7	194,0	0,07
Hexametilciclotrisiloxano (D ₃)	C ₆ H ₁₈ O ₃ Si ₃	222,5	135,2	1,14
Octametilciclotetrasiloxano (D ₄)	C ₈ H ₂₄ O ₄ Si ₄	296,6	175,7	0,13
Decametilcyclopentasiloxano (D ₅)	C ₁₀ H ₃₀ O ₅ Si ₅	370,4	211,2	0,05
Dodecametilciclohexasiloxano (D ₆)	C ₁₂ H ₃₆ O ₆ Si ₆	445,0	245,1	0,01

Fonte: Schweigkofler e Niessner, 1999.

4.3.1 Concentração de siloxanos no biogás e problemas associados

A solubilidade superior dos siloxanos lineares em relação aos siloxanos cíclicos explica a relação entre a fonte do substrato e o tipo de siloxano presente no biogás. Para qualquer tipo de substrato metanizado, a faixa de concentração de siloxanos no biogás permanece a mesma, entre 10 e 100 mg.m⁻³ (SCHWEIGKOFLE; NIESSNER, 1999).

Os siloxanos não são nocivos para a saúde humana e para o meio ambiente, entretanto eles são prejudiciais para a produção de energia elétrica e térmica proveniente do biogás. A temperatura da chama de combustão do biogás pode variar entre 800°C e 1100°C conforme a concentração de metano no biogás (DUPONT, 2010). Com essa temperatura, os siloxanos se oxidam, formando depósito de sílica (SiO₂). A reação de oxidação térmica do siloxano D₅, que forma SiO₂ é exemplificada a seguir:



Essas partículas de sílica se depositam e se acumulam nas turbinas, caldeiras e motores (Figura 6, Figura 7, Figura 8 e Figura 9).

Figura 6: Depósito de sílica nas turbinas e motores I.



Fonte: Desotec, 2014.

Figura 7: Depósito de sílica nas turbinas e motores II.



Fonte: Ortega, 2010.

Figura 8: Depósito em válvulas do gerador.



Fonte: Garcia et al., 2015.

Figura 9: Incrustação em válvulas e turbinas.



Fonte: Garcia et al., 2015.

A combustão do biogás produz então o depósito abrasivo de sílica, que possui propriedades químicas e físicas semelhantes a dos vidros. A dureza desse resíduo conduz à abrasão das superfícies do motor e um desgaste dos equipamentos de valorização do biogás. Além disso, as partículas de sílica contribuem para o superaquecimento das partes mais sensíveis do motor, diminui o funcionamento da vela de ignição e causa graves danos ao motor, aos pistões e na superfície das válvulas (HANGMAN et al., 2002).

Segundo Boulinguez (2010), a concentração de siloxanos nos motores, para que não ocorra danificação, deve ser inferior a 10 mg.m^{-3} , enquanto que para turbinas e microturbinas a tolerância é de 10 e $0,1 \text{ mg.m}^{-3}$, respectivamente. Para efeito comparativo, a tolerância de ácido sulfídrico em motores é de 100 mg.m^{-3} , já para turbinas e microturbinas é de 200 mg.m^{-3} . Percebe-se então que a restrição para os siloxanos é maior que o ácido sulfídrico.

4.3.2 Métodos de análise dos siloxanos no biogás

Há algumas técnicas que são comumente utilizadas para analisar a presença e concentração de siloxanos no biogás. Os métodos de análise e seus princípios técnicos estão listados no Quadro 2.

Quadro 2: Métodos de análise dos siloxanos no biogás.

Método	Princípio
Cromatografia Gasosa (CG)	Separação de moléculas de uma mistura gasosa, através de uma coluna aquecida, sendo essas moléculas transportadas por um gás vetor. Assim a velocidade de transporte de cada composto é diferente, permitindo análises de concentração.
Detector de Chama Ionizável (FID)	Medição do potencial elétrico de uma chama. O potencial da chama varia com os compostos que são queimados. Assim, o potencial elétrico é proporcional à concentração dos siloxanos. O FID é utilizado junto com a Cromatografia Gasosa.
Espectrômetro de Massa	Deteção e identificação de moléculas pela medição da massa mono isotópica.
Análise Fotoacústica	Vibração das moléculas presentes na análise através de uma lâmpada a um comprimento de onda e a medição do ruído dessa vibração.
Catarômetro	Medição da condutividade térmica do gás vetor que contém a molécula. Esse medidor ligado à CG pode identificar e medir a concentração dos siloxanos.
Desorção e análise microscópica	Elevação de temperatura de uma amostra de carvão ativado, que adsorveu siloxanos. Haverá oxidação da amostra e aparecimento de cristais de sílica, que podem ser vistas no microscópio.

Fonte: Boulinguiez, 2010; Ortega, 2010.

4.3.3 Normas e legislações

As Normas para análises de siloxanos são recentes no Brasil. Somente no ano de 2017, três normas foram homologadas pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). Elas foram elaboradas pelo Comitê Brasileiro de Gases e Combustíveis (ABNT/CB-2009) e estão listadas a seguir:

✓ NBR 16560:2017 - Biogás e biometano - Determinação de siloxanos por cromatografia em fase gasosa e amostragem com *impingers*;

✓ NBR 16561:2017 - Biogás e biometano - Determinação de siloxanos por cromatografia em fase gasosa e amostragem com tubo de dessorção térmica;

✓ NBR 16562:2017 - Biogás e biometano - Determinação de compostos orgânicos voláteis por cromatografia em fase gasosa e amostragem com tubo de dessorção térmica.

As três normas estabelecem métodos para determinação de siloxanos em biogás e biometano proveniente de aterro sanitário, tratamento de esgoto e outros processos geradores de gás.

Segundo o prospecto dessas normas, seus métodos consistem em utilizar como reagentes para elaboração dos ensaios: o metanol líquido com alta performance na cromatografia (CLAE), uma solução de mistura de siloxanos em concentrações de 1000 µg/mL e hélio de grau cromatográfico com pureza mínima de 99.995%.

Quanto à aparelhagem exigida, elas se diferem um pouco devido à sua finalidade, pois a NBR 16560/2017 aborda a cromatografia gasosa e amostragem com *impingers*, enquanto a NBR 16561/2017 e a NBR 16562/2017 determinam os métodos da cromatografia gasosa e amostragem com dessorção térmica.

Assim os principais aparelhos requisitados para a NBR 16560/2017 são:

✓ Detector espectrométrico de massas tipo quadrupolo ou equivalente;

✓ Injetor automático;

✓ Biblioteca de espectrogramas (*Mass Spectral Library*) NIST versão 2.0 ou equivalente;

✓ Coluna cromatográfica MS 5 % difenil e 95 % dimetil polisiloxano com 30 m de comprimento;

✓ 0,25 mm de diâmetro interno e 0,5 µm de espessura de filme ou equivalente.

Já para as normas que utilizam a dessorção térmica, os aparelhos exigidos são:

- ✓ Detector espectrométrico de massas tipo quadrupolo ou equivalente;
- ✓ Biblioteca de espectrogramas (*Mass Spectral Library*) NIST versão 2.0 ou equivalente;
- ✓ Coluna cromatográfica DB-VRX com 60 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 1,4 µm de espessura de filme ou equivalente;
- ✓ Termodessovedor: aparelho para a dessorção térmica dos tubos de operação manual ou automática, capaz de executar ciclo de teste de vazamentos, purga do sistema, aviso do estado de pronto para análise, purga seca, dessorção e readsorção em tubo focalizador com temperatura próxima da ambiente e dessorção final para o cromatógrafo;
- ✓ Tubo de dessorção térmica de vidro ou aço inoxidável, preenchido com 90 mg de Tenax TA® com granulometria de 60:80 mesh, comprimento de 11,5 cm, diâmetro interno de 4 mm e diâmetro externo de 6 mm.

Além das Normas supracitadas, foi publicado no Diário Oficial da União – DOU no dia 30 de junho de 2017, a Resolução nº 685 de 29 de junho de 2017, pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Essa resolução:

“Estabelece as regras para aprovação do controle da qualidade e a especificação do biometano oriundo de aterros sanitários e de estações de tratamento de esgoto destinado ao uso veicular e às instalações residenciais, industriais e comerciais a ser comercializado em todo território nacional” (ANP, 2017).

Assim, no Capítulo IV – Controle da Qualidade, no Art. 5º é estabelecido pelos incisos que:

§ 1º A coleta da amostra e a análise laboratorial devem ser realizadas por laboratório independente e com algum ensaio acreditado, reconhecido pela - Coordenação Geral de Acreditação - CGCRE, do Inmetro e o seus equipamentos e instrumentos calibrados pela - Rede Brasileira de Calibração - RBC, segundo a norma ABNT NBR ISO/IEC 17025 e com

cadastro no órgão ambiental competente.

§ 2º No prazo de até 5 (cinco) anos da publicação da presente Resolução, os produtores somente poderão contratar laboratórios acreditados na ABNT NBR ISO/IEC 17025 reconhecido pela CGCRE - Coordenação Geral de Acreditação do Inmetro e o seus equipamentos e instrumentos calibrados pela RBC - Rede Brasileira de Calibração nos ensaios relativos ao teor de siloxanos e de halogenados.

§ 3º A frequência de análise deve ser semanal quando o valor da última determinação estiver entre 75% e 100% do valor limite.

§ 4º A frequência de análise deve ser mensal quando o valor da última determinação do componente analisado estiver entre 0% e 75% do valor limite (ANP, 2017).

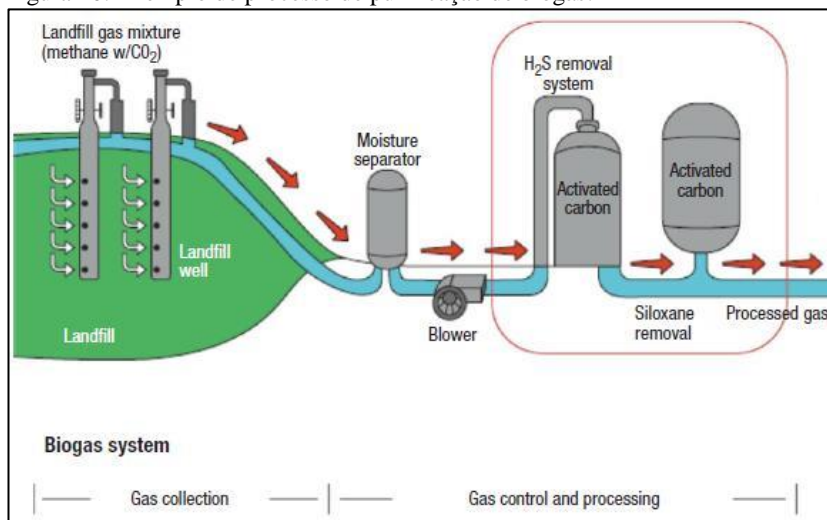
No Anexo da Resolução nº 685/2017, o Regulamento Técnico ANP nº 1 /2017 estabelece que o teor máximo de siloxanos seja de 0,3 mg Si/m³, sendo que a análise laboratorial para medição dos siloxanos deve seguir as Normas NBR 16560/2017 e NBR 16560/2017.

4.4 PROCESSO E TIPOS DE TRATAMENTO DO BIOGÁS

A fim de purificar o biogás, é preciso analisar a sua composição química, os níveis de concentração de cada composto e aplicar o processo de tratamento apropriado para a aplicação do gás, seja ela térmica, elétrica ou de produção de gás natural.

Na Figura 10 é possível visualizar um exemplo de um processo de purificação do biogás, com desumidificação (*moisture separator*), compressor, sistema de remoção de ácido sulfídrico (*H₂S removal system*) e remoção de siloxanos (*siloxane removal*), ambos por carvão ativado (*activated carbon*).

Figura 10: Exemplo de processo de purificação de biogás.



Fonte: Koehlert, 2017.

Além do uso do carvão ativado para remover siloxanos, há outros tipos de tratamento, que são listados no Quadro 3, o qual apresenta também os princípios, vantagens e desvantagens desses tratamentos, e suas eficiências de remoção.

Para eliminação dos siloxanos no biogás, o processo mais comum atualmente é a adsorção através dos carvões ativados.

Quadro 3: Tipos de tratamento do biogás e eficiência de eliminação de siloxanos.

Tipo de Tratamento	Princípio	Vantagens e Desvantagens	Eficiência de Remoção de Siloxanos
Absorção	Biogás tratado por um líquido em uma coluna de enchimento	Reduz H_2S e CO_2 Aumenta a concentração de CH_4	Taxa de redução de 60 % (processo com baixa eficiência)
Tratamento Biológico	Biofiltros preenchidos de misturas (soluções de Biogene, Prodex, NaCl, entre outros)	-	Tempo de degradação de siloxanos muito lento e baixa eficiência
Tratamento Catalítico	Catalisadores utilizados: óxidos de vanádio, titânio e tungstênio	Desativação rápida e irreversível dos catalisadores de SiO_2	-
Tratamento Químico	Ácidos fortes ou bases para separar as ligações de silício - oxigênio	H_2SO_4 , HNO_3 e H_3PO_4 para reduzir a concentração de L_2 e D_5 ; $NaOH + H_2SO_4$ para reduzir a concentração de D_4	-
Refrigeração	Condensação de vapores	Redução da umidade do biogás	Não é eficiente para reduzir COV
Condensação/criogenização	Condensação de vapores	Muito eficiente para separar os constituintes do biogás	Eficiência elevada, mas possui alto custo energético
Membranas	Separação dos compostos por densas membranas	Aplicável para separação CH_4/CO_2 e H_2S	Muito eficiente para remoção dos COV
Adsorção	Fixação nas superfícies e nos poros	Utilizado para reduzir concentração de H_2S , de siloxanos e de outros COV	Boa eficiência e custo de tratamento moderado

Fonte: Adaptado de Boulinguez, 2010; Ortega, 2010.

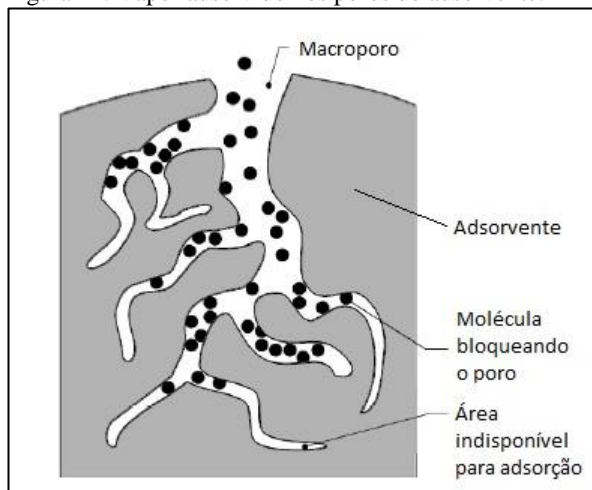
4.5 ADSORÇÃO POR CARVÃO ATIVADO

Adsorção é o termo usado que descreve a acumulação de gases, líquidos ou solutos na superfície de um sólido ou líquido (EPA, 2012).

Segundo Boulinguez (2010), a adsorção por materiais sólidos é um dos principais processos utilizados em sistemas de tratamento de gases. Geralmente, os sólidos porosos, como os carvões ativados, gel de sílica, resinas de polímeros e zeólitos, são utilizados para tratar os compostos orgânicos voláteis (COV), enquanto os sólidos não porosos, são utilizados para o tratamento do ácido sulfídrico.

De acordo com Ortega (2010), os carvões ativados são os adsorventes mais utilizados industrialmente, devido à sua grande porosidade e por conter uma superfície interna bem desenvolvida (Figura 11).

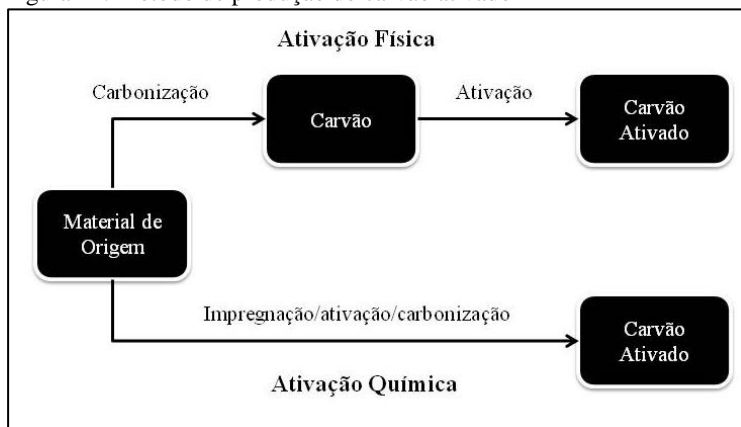
Figura 11: Vapor adsorvido nos poros do adsorvente.



Fonte: EPA, 2012.

A origem dos carvões são os materiais ricos em carbono, como a madeira, o coco, resíduos de petróleo e por polímeros. Assim, para tornar-se um carvão ativado, essas matérias primas são submetidas a um processo de carbonização, seguida de uma ativação química ou física (Figura 12), com objetivo de desenvolver uma estrutura porosa.

Figura 12: Método de produção do carvão ativado



Fonte: Adaptado de Le Cloirec, 2003.

A ativação física ocorre através de uma alta elevação de temperatura (750°C – 1000°C), além disso, há também a utilização de um agente gasoso, pouco oxidante, entre 24 a 72 horas. Já no processo químico, a carbonização e a ativação ocorrem ao mesmo tempo, a uma temperatura de 400°C até 600°C, com o uso de catalisadores de oxidação, como ácido fosfórico, ácido sulfúrico, sulfureto de potássio e cloreto de zinco.

Para a utilização no tratamento do biogás, podemos classificar os carvões ativados comerciais de duas formas: em grãos ou em fibras. Os carvões em grãos têm uma granulometria geralmente entre 0,25 a 3 mm. Eles são utilizados em sua maioria para aplicações que visam o tratamento gasoso. A forma de fibra, menos frequente, é obtida através de um têxtil, que possuem diâmetro próximo de 10 µm. Essas fibras são entrelaçadas para formar um fio de tamanho micrométrico.

Tanto para os grãos quanto para os tecidos de carvão ativado, uma das propriedades preponderantes é a distribuição do tamanho dos poros. Segundo a IUPAC (2004), esses poros são classificados em três categorias:

- ✓ Microporos: tamanho inferior a 2 nm;
- ✓ Mésoporos: tamanho entre 2 e 50 nm;
- ✓ Macroporos: tamanho superior a 50 nm.

4.6 ESTUDO DE CASO: ADSORÇÃO DE SILOXANOS POR CARVÃO ATIVADO

Uma pesquisa realizada em 2016, no *Laboratoire CIP – Chimie et Ingénierie des Procédés*, na *École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes*, na cidade de Rennes – França visou avaliar o desempenho do carvão ativado de adsorver os siloxanos e a dessorção dos siloxanos do carvão ativado.

Desse modo, quatro tipos de carvão ativado foram testados: dois em grão (Pica B1 e NC60) e dois em fibra de tecido (Dacarb THC 515 e CCI FM30K). A Tabela 6 apresenta algumas características desses carvões, já no Anexo 2 essas informações estão mais detalhadas.

Tabela 6: Características físicas dos carvões ativados.

		B1	NC60	FM30K	THC 515
Origem		Madeira	Coco	Viscose	Poliacrilonitrila
Morfologia		Grão	Grão	Tricotado	Tecido
P O R O S	V_o (cm³.g⁻¹)	1,39 ± 0,15	0,74 ± 0,04	0,68 ± 0,04	0,81 ± 0,07
	V_{micro} (cm³.g⁻¹)	0,74 ± 0,07	0,47 ± 0,03	0,46 ± 0,03	0,59 ± 0,03
	V_{méso} (cm³.g⁻¹)	0,65 ± 0,04	0,32 ± 0,01	0,21 ± 0,01	0,20 ± 0,01
pH		2,69	10,30	6,66	6,54

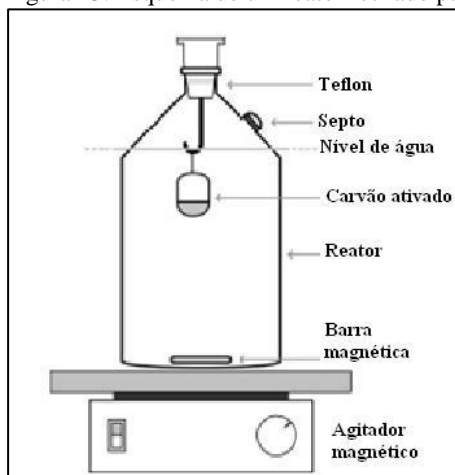
Fonte: Boulinguez, 2010.

Já para as análises dos siloxanos foram escolhidos dois tipos: o decametiltetrasiloxano (L₄) e o octametilciclotetrasiloxano (D₄), representando os siloxanos de cadeia linear e cíclica, respectivamente. No decorrer da pesquisa observou-se que o siloxano L₄ se decompôs em outros dois siloxanos lineares, no hexametildisiloxano (L₂) e no octametiltrisiloxano (L₃), então se optou por analisar os quatro siloxanos.

As análises dos siloxanos foram feitas através de uma Cromatografia Gasosa (CG) com um detector de ionização de chama (FID), pela máquina Agilent GC 6890.

Para descobrir o tempo de equilíbrio entre os siloxanos e os carvões ativados foram elaboradas curvas cinéticas de adsorção. Enquanto que curvas isotérmicas foram traçadas para determinar qual carvão é mais eficiente na remoção de siloxanos. Para ambos os métodos, foi utilizado um reator em banho termostático (Figura 13).

Figura 13: Esquema de um reator fechado para medir a adsorção dos siloxanos.



Fonte: Adaptado de Boulinguez, 2010.

A principal equação nesse estudo foi a Equação 1, que relaciona a quantidade de siloxano adsorvido com a massa de carvão utilizada.

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) \cdot V}{m_A} \quad (1)$$

Com,

q_e = quantia adsorvida (mol.kg^{-1});

C_i = concentração inicial (mol.m^{-3});

C_e = concentração em fase gasosa (mol.m^{-3});

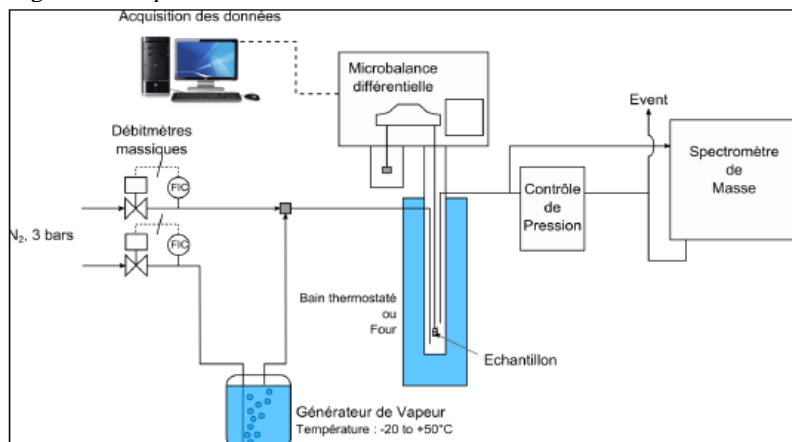
V = volume do reator (m^3);

m_A = massa de carvão ativado (kg).

No geral o tempo de equilíbrio de todos os carvões ativados foi de 300 minutos (Anexo 3). O carvão ativado que se mostrou mais eficiente foi o PicaB1 (Anexo 4). Ele é o carvão dentre os analisados que possui maior volume poroso e é obtido através de ativação química por ácido fosfórico H_3PO_4 .

Quanto a dessorção, as análises foram feitas através da máquina TGA – Termogravimétrica, em conjunto com um espectrômetro de massa (MS) (Figura 14).

Figura 14: Esquema TGA-MS.



Fonte: Boulinguez, 2010.

Os quatro carvões ativados foram testados com o siloxano D_4 . Primeiramente, ocorre uma fase de adsorção, até que o carvão ativado entre em equilíbrio com o adsorvato. Depois o sistema, graças a um forno, é submetido a uma temperatura de 400°C , com uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Os carvões em grão apresentaram um resultado melhor que os em tecido. A dessorção do siloxano D_4 nos carvões B1 e NC60 foram máximas nos minutos 35 e 18, com uma temperatura de $146,68^\circ\text{C}$ e $123,31^\circ\text{C}$, respectivamente. O equilíbrio de dessorção foi alcançado após cerca de 200 minutos para o carvão B1 (Anexo 5) e 135 minutos para o carvão NC60 (Anexo 6), sendo que para ambas análises a temperatura máxima de 400°C é atingida com 40 minutos.

4.7 SISTEMA DE PURIFICAÇÃO DE GASES POR ADSORÇÃO

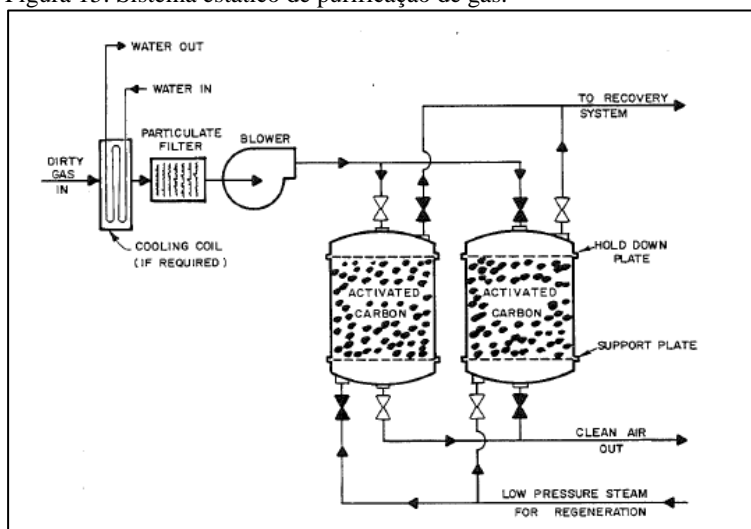
Os adsorventes, de acordo com Hesketh (1996), são muito eficientes na remoção de gases. Mesmo para gases com baixas concentrações, o sistema pode ser projetado para uma eficiência de 98 até 100%. O leito de adsorção pode operar continuamente com uma eficiência entre 90 até 95%. Porém, testes laboratoriais devem ser realizados para checar a eficiência do sistema.

Os sistemas de purificação por adsorção são capazes de tratar tanto gases com uma vazão pequena, como também podem ser

utilizados industrialmente com capacidade para tratar 300.000,00 Nm³/h (HESKETH, 1996).

Os principais tipos de sistemas de purificação de gás por adsorção utilizados na indústria são o estático e o móvel. Usualmente os sistemas são construídos de tal modo que o gás a ser purificado entra na parte superior, enquanto na parte de baixo há saída do gás purificado. Em contrapartida, o sistema de regeneração deve ser o oposto ao sistema de purificação, com entrada do gás na parte de baixo e a saída na parte de cima do purificador (Figura 15). Portanto, o sistema de adsorção estático de purificação de gás requer no mínimo dois leitos de adsorção em diferentes cilindros, um para o ciclo de adsorção, outro para o de regeneração – dessorção. Segundo a EPA (2012), três ou mais leitos de adsorção podem ser necessários se a duração do ciclo de adsorção, regeneração e resfriamento não forem compatíveis.

Figura 15: Sistema estático de purificação de gás.



Fonte: Hesketh, 1996.

O adsorvente, como por exemplo, o carvão ativado, deve ser colocado entre superfícies gradeadas e planas no interior do purificador. O local onde o carvão é posicionado é chamado de Leito de Adsorção (LA) e sua vida útil no leito é de geralmente três anos.

A capacidade do sistema irá depender de fatores como o tipo e a quantidade de adsorvente utilizado, a quantidade de adsorvato, a

temperatura e a pressão. O sistema deve operar em baixas temperaturas, entre 25°C e 55°C (HESKETH, 1996).

Além disso, a capacidade de adsorção dependerá do sistema de regeneração - do volume e o tipo de gás usado. A regeneração é feita através da dessorção, o qual é um processo inverso da adsorção, onde ocorre a saída das moléculas que foram adsorvidas. Uma das formas para que isso aconteça é submetendo o sistema a um volume de gás e a uma temperatura elevada, sendo que não há uma variação grande de dessorção para temperaturas entre 90° a 140°C (BOULINGUIEZ, 2010). Esse gás utilizado para regeneração pode ser uma mistura dos gases nitrogênio (N₂) e oxigênio (O₂), ou somente gás azoto - nitrogênio.

O vapor e o solvente regenerado passam primeiramente por um condensador. Se o vapor é imiscível, ele será destinado para um decantador onde a separação ocorre devido à diferença de densidade. Se o solvente e o vapor são miscíveis, há necessidade de separá-los por destilação (EPA, 2012).

Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*Environmental Protection Agency*) – EPA (2012), sistemas de purificação de gases por adsorção com regeneração podem funcionar com uma variação de 10 a 1.000 ppm de concentração de COV, sendo esse sistema capaz de tratar vários COV ao mesmo tempo.

Nos testes realizados por Hesketh (1996), em um intervalo de tempo de 20 minutos, obteve-se uma vazão de regeneração equivalente a 10 vezes o volume do LA por minuto. Em seus experimentos também foi constatado que aumentando o tempo de dessorção de 10 para 20 minutos, a capacidade de adsorção do sistema aumenta 30%, e de 20 para 30 minutos aumenta mais 10%.

5 METODOLOGIA

5.1 DIMENSIONAMENTO DO SISTEMA DE PURIFICAÇÃO DE GASES POR ADSORÇÃO DE SILOXANOS

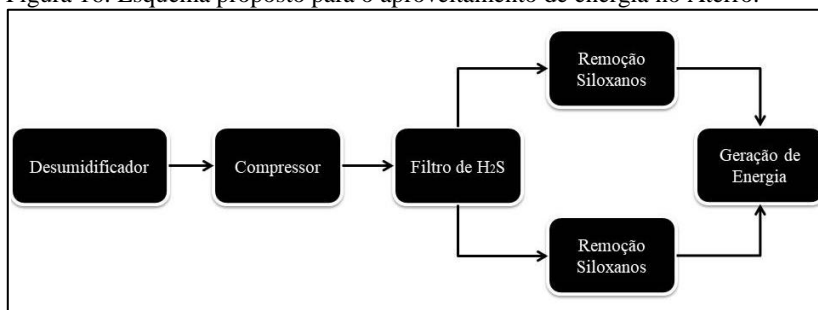
Um sistema de purificação de biogás de aterros sanitários deve conter um desumidificador, seguido de um compressor, um tratamento para remoção de ácido sulfídrico (H_2S), e por fim, um sistema de adsorção de siloxanos.

Segundo Boulinguez (2010), o processo de adsorção de siloxanos deve ser colocado após a etapa de secagem, a fim de limitar ao máximo os efeitos competitivos de adsorção entre os compostos orgânicos voláteis (COV) e a água contida inicialmente no biogás. E após o tratamento de ácido sulfídrico, para evitar a corrosão dos equipamentos e materiais do sistema.

Nesse estudo, o sistema de adsorção para remoção de siloxanos foi dimensionado baseado no exposto por Hesketh (1996) e por EPA (2012), utilizando o *Software Microsoft Excel* 2010. Assim alguns valores de projeto foram adotados com base nessas referências, como por exemplo, a velocidade superficial do biogás no leito de adsorção.

Devido à elevada vazão de produção de biogás no Aterro e as limitações dos parâmetros de projeto recomendados nas literaturas, sugere-se a execução de dois sistemas idênticos de purificação de biogás, conforme a ilustração da Figura 16.

Figura 16: Esquema proposto para o aproveitamento de energia no Aterro.



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2018.

Cada sistema de remoção de siloxanos contará com três cilindros de adsorção em paralelo, posicionados dessa forma para que enquanto um está no ciclo de adsorção, o outro está no ciclo de dessorção,

garantindo a regeneração do carvão ativado, e o último resfriando. Foram escolhidos três cilindros também por motivos de segurança do sistema, pois pode haver a necessidade de manutenção em um dos cilindros e de trocar de carvão ativado quando sua vida útil chegar ao fim.

Na Tabela 7 são apresentados os parâmetros de projeto para o dimensionamento de um sistema de purificação de gás por adsorção.

Tabela 7: Parâmetros de projeto de adsorção por carvão ativado.

Parâmetro	Valor	Unidade
Velocidade do Biogás (v)	40,7 – 50,8 ⁽¹⁾ 10,0 – 50,0 ⁽²⁾	cm/s cm/s
Capacidade de Operação (% de saturação)	25 – 30 ⁽¹⁾	-
Zona de Transferência	15 – 46 ⁽¹⁾	cm
Limite da Altura do LA (h_{LA})	1,22 ⁽¹⁾ ; 1,20 ⁽²⁾	m
Largura do Leito de Adsorção	0,3 – 1,2 ⁽²⁾	m
Perda de Carga (ΔP)	25 – 125 ⁽¹⁾ 7,65 – 38,24 ⁽²⁾	cmH ₂ O/m do LA cmH ₂ O
Vapor de Regeneração a 1,02 atm	4 ⁽¹⁾	g/g de soluto
Água de Condensação	50 ⁽¹⁾	L/kg de vapor

Fonte: Adaptado de (1) Hesketh, 1996 e (2) EPA, 2012.

5.1.1 Vazão de projeto, área de adsorção e diâmetro

A vazão de metano do Aterro Sanitário de Brusque foi estimada entre os anos de 1997 e 2097 por Freire (2018), através do modelo *Scholl-Canion*, proposto pelo Banco Mundial.

O valor encontrado para a produção média de metano anual do Aterro foi de 25.026.642 m³CH₄, ou seja, uma vazão de 2.856,92 m³CH₄/h (Q_M). Conforme apresentado na Tabela 1, a média de metano no biogás do Aterro Sanitário de Brusque é 57%. Sendo assim, a vazão total de biogás produzida no Aterro é de 5.012,14 m³/h (Q_B). Portanto, como haverá dois sistemas, a vazão de cada projeto será a metade da vazão total.

Conforme recomendado pela Tabela 7, adotou-se uma velocidade de 0,49 m/s. Hesketh (1996) sugere que para que seja alcançada uma eficiência de 95%, a velocidade não deve ser superior que 0,5 m/s.

Com isso foi possível calcular a área de adsorção, através da Equação 2. E também o diâmetro do cilindro, considerando uma área de adsorção circular.

$$Q_p = v \cdot A \quad (2)$$

Com,

Q_p = vazão de projeto (m^3/h);

v = velocidade do biogás (m/s);

A = área de adsorção (m^2).

5.1.2 Massa de carvão ativado

A massa de carvão ativado utilizada no leito de adsorção foi calculada através da Equação 3.

$$m_A = d \cdot V_{LA} \quad (3)$$

Com,

m_A = massa do carvão ativado (g);

d = densidade do carvão ativado (g/cm^3);

V_{LA} = volume do leito de adsorção (cm^3).

Já o volume do leito de adsorção foi calculado pela Equação 4. O fator 10^6 é para correção de unidades de m^3 para cm^3 .

$$V_{LA} = A \cdot h_{LA} \cdot 10^6 \quad (4)$$

Com,

V_{LA} = volume do leito de adsorção (cm^3);

A = área de adsorção (m^2);

h_{LA} = altura do leito de adsorção (m).

A altura do leito de adsorção foi adotada conforme recomendado por EPA (2012) e Hesketh (1996), com valor de 1,2 metros. A densidade do carvão ativado utilizada para o dimensionamento foi de $0,5 g/cm^3$ (EPA, 2012).

5.1.3 Altura do Cilindro de Adsorção

Além da altura do leito de adsorção, o cilindro de adsorção conta com uma altura a cima do leito para a entrada do gás não purificado e outra abaixo do leito para a saída do gás já purificado. Portanto foram acrescidos 50 centímetros acima e abaixo do leito de adsorção.

5.1.4 Tempo de adsorção

Para realizar o dimensionamento de um sistema de purificação de gás, é necessário calcular o tempo de retenção de adsorção, ou seja, quanto tempo que o carvão atinge a capacidade máxima de adsorção (Equação 5).

$$t = \frac{2,9 \cdot 10^5 \cdot m_A}{Q_P \cdot y_i \cdot M} \quad (5)$$

Com,

t = tempo de adsorção (min);

m_A = massa do adsorvente – carvão ativado (g);

Q_P = vazão de projeto - biogás (m^3/h);

y_i = concentração de entrada do gás – siloxanos (ppm);

M = média do peso molecular dos gases – siloxanos (g/mol).

Sendo que o valor da média do peso molecular dos gases (M) que serão adsorvidos é calculado pela Equação 6.

$$M = \frac{n_A \cdot M_A + n_B \cdot M_B + \dots + n_X \cdot M_X}{n_T} \quad (6)$$

Com,

n_X = número de mols do componente x (mol);

M_X = peso molecular do composto x (g/mol);

n_T = número total de mols do gás adsorvido (mol).

A média do peso molecular dos siloxanos (M) foi calculada com base nas informações apresentadas na Tabela 5, a qual apresenta os principais siloxanos encontrados no biogás de aterros sanitários. Considerou-se para este cálculo o mesmo número de mols para cada tipo de siloxano.

A concentração de siloxanos na entrada do sistema foi adotada como 300 ppm. Esse valor foi adotado considerando um fator de segurança de 1,5 sobre o valor máximo de siloxanos proposto por Turco et al. (2016), de 200 ppm.

Portanto, o ciclo de adsorção será calculado através do tempo de adsorção multiplicado pela porcentagem adotada para a capacidade de operação (% de saturação de operação).

5.1.5 Perda de Carga

Tubulação e Acessórios

Segundo Clezar e Nogueira (2008), as perdas de carga das tubulações, das curvas e dos registros são calculadas através da Equação 7.

$$\Delta P = \frac{f \cdot L_{TUB} \cdot v_T^2 \cdot \rho_B}{2 \cdot D} \quad (7)$$

Com,

ΔP = perda de carga (Pa);

f = coeficiente de atrito;

D = diâmetro interno do duto (m);

v_T = velocidade do Gás na tubulação (m/s);

L_{TUB} = comprimento da tubulação (m);

ρ_B = massa específica do biogás (kg/m³).

O coeficiente de atrito é calculado pela relação com o número de Reynolds $f = 64/Re$. Para o sistema foi considerado um regime de escoamento laminar, adotando número de Reynolds igual a 2000. Assim o coeficiente de atrito (f) é 0,032.

Segundo Clezar e Nogueira (2008), a massa específica do ar é calculada através Equação 8:

$$\rho_{AR} = \frac{P}{R_{AR} \cdot T} \quad (8)$$

Com,

ρ_{AR} = massa específica do ar (kg/m³);

P = pressão atmosférica (Pa);

R_{AR} = constante do ar (J/kg.K);

T = temperatura (K).

Portanto, como o biogás proveniente do Aterro Sanitário de Brusque-SC possui uma temperatura média de 32,61 °C (FREIRE, 2018), a constante do ar é 287 J/kg.K e foi considerada para este cálculo a pressão atmosférica (101.300 Pa), a massa específica do ar é 1,16 kg/m³.

A relação entre a massa específica do biogás e do ar é de 1,1 (BOULINGUIEZ, 2010), resultando em uma massa específica do biogás (ρ_B) de 1,28 kg/m³.

Para cada acessório do sistema necessita-se calcular o comprimento equivalente (L_{eq}), com exceção do cotovelo de 90°, com relação de raio de curvatura e diâmetro de 25, já que seu valor é tabelado (CLEZAR; NOGUEIRA, 2008). Assim, para os registros, nos quais o K é igual a 0,1, utiliza-se a Equação 9.

$$L_{eq} = \frac{K}{f} \cdot D \quad (9)$$

Com,

K = coeficiente de perda de carga do acessório.

Leito de Adsorção

Conforme apresentado na Tabela 7, a perda de carga no leito de adsorção é de no mínimo 25 e no máximo 125 centímetros de água por metro do leito de adsorção (HESKETH, 1996).

5.1.6 Vapor de Regeneração

Conforme recomendado por Hesketh (1996), a regeneração deve ser 10 vezes o volume do leito de adsorção por minuto (10 x V_{LA}/min). O vapor de regeneração deve estar a uma pressão de 15 psig, ou seja, 1,02 atm.

A vazão de regeneração foi determinada pela Equação 10.

$$Q_R = \frac{10 \cdot V_{LA}}{\text{min}} \cdot \frac{60\text{min}}{h} \quad (10)$$

Com,

Q_R = vazão de regeneração (m³/h);

V_{LA} = volume do leito de adsorção (m³).

5.1.7 Condensador

O reservatório de condensação dos gases foi dimensionado conforme proposto por Hesketh (1996), assim para cada quilograma de vapor condensado, deve-se ter 50 litros de água no condensador.

Por isso foi necessário calcular a quantia, em quilogramas, de siloxanos que irá dessorver e condensará. Isso foi possível através da Equação 11. Sendo que a concentração de siloxanos na entrada do leito de adsorção é de 300 ppm, equivalente à $2,9 \text{ g/m}^3$, e a vazão de chegada no condensador é a vazão de regeneração – dessorção. Considerou-se uma eficiência de 98% do sistema de adsorção (HESKETH, 1996), ou seja, 98% da concentração de siloxanos é retida na purificação.

$$m_{SD} = 0,98 y_i \cdot Q_R \cdot t_D \quad (11)$$

Com,

m_{SD} = massa de siloxanos dessorvida (g);

y_i = concentração de entrada do gás – siloxanos (g/m^3);

Q_R = vazão de regeneração (m^3/h);

t_D = tempo do ciclo de dessorção (h).

Com isso, aplicando a taxa de litros de água por quilograma de vapor (50 L/kg de vapor), obtém-se o volume de água total necessário para o sistema.

5.2 DESENHO DO SISTEMA DE PURIFICAÇÃO DE GASES POR ADSORÇÃO

Quanto à elaboração das plantas do sistema de purificação de gases por adsorção para remoção de siloxanos, foi utilizado o *Software Autocad* versão 2017.

5.3 ELABORAÇÃO DAS PROPOSIÇÕES

A elaboração das proposições foi feita a partir da análise de legislação, normas técnicas, bibliografias, estudos de casos e também com a aplicação de conhecimentos técnicos específicos.

As proposições foram adotadas de forma que o sistema de purificação de gases por adsorção, para remover os siloxanos, possa ser mais eficiente, e também caso queira se obter o biometano.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 SISTEMA DE PURIFICAÇÃO DE BIOGÁS POR ADSORÇÃO

6.1.1 Vazão de projeto, área de adsorção e diâmetro

A vazão de projeto utilizada para dimensionar o sistema foi de 2506,07 m³/h, metade da vazão de biogás, pois foi proposto dois sistemas de purificação idênticos para o Aterro Sanitário de Brusque-SC. Os resultados da vazão de projeto, área de adsorção e diâmetro estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Parâmetros de Projeto.

Parâmetro de Projeto	Valor	Unidade
Vazão média de metano (Q _M)	2856,92	m ³ /h
Vazão média de biogás (Q _B)	5012,14	m ³ /h
Vazão de projeto (Q _P)	2506,07	m ³ /h
Velocidade do biogás (v)	0,49	m/s
Área de adsorção (A)	1,43	m ²
Diâmetro do cilindro de adsorção (D _A)	1,35	m

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

6.1.2 Leito de adsorção e massa de carvão ativado

A massa total de carvão ativado a ser utilizada no sistema é descrita na Tabela 9.

Tabela 9: Parâmetros de Projeto para Massa de Carvão Ativado.

Parâmetro de Projeto	Valor	Unidade
Altura do leito de adsorção (h _{LA})	1,20	m
Área de adsorção (A)	1,43	m ²
Volume do leito de adsorção (V _{LA})	1716000	cm ³
Densidade do carvão ativado (d)	0,5	g/cm ³
Massa do carvão ativado (m _A)	858000	g
	858,00	kg

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Como a quantidade de carvão exigida pelo sistema é elevada, cerca de 860 kg, para que não haja necessidade de compra e substituição frequente do material, o processo de regeneração é de fundamental importância.

6.1.3 Dimensões do Cilindro de Adsorção

Para que o biogás possa penetrar por toda área do leito de adsorção, foram adicionados 50 centímetros a cima e abaixo do leito de adsorção. Portanto o cilindro de adsorção possuirá uma altura total de 2,2 metros. As dimensões do cilindro de adsorção estão na Tabela 10.

Tabela 10: Parâmetros de Projeto para o cilindro de Adsorção.

Parâmetro de Projeto	Valor	Unidade
Diâmetro do cilindro de adsorção (D_A)	1,35	m
Área de adsorção (A)	1,43	m ²
Altura (h_T)	2,20	m
Volume (V_T)	3,15	m ³
	3146,0	L

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Segundo Hesketh (1996), os leitos de adsorção possuem um formato largo e baixo, comparados às torres de adsorção, explicando assim o formato do cilindro de adsorção.

6.1.4 Tempo de Adsorção

Na Tabela 11 se encontram os valores utilizados para obter o tempo necessário para que o leito de adsorção atinja a capacidade máxima de saturação.

Tabela 11: Parâmetros do Tempo de Adsorção.

Parâmetro de Projeto	Valor	Unidade
Massa do adsorvente – carvão ativado (m_A)	858000	g
Vazão de projeto (Q_P)	2506,07	m^3/h
Média do peso molecular dos Siloxanos (M)	301,27	$g.mol^{-1}$
Concentração de siloxanos na entrada (y_i)	300	ppm
Tempo de adsorção (t)	1098,54	min
Capacidade de operação	27,3	%
Tempo de ciclo de adsorção	300,0	min

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

É importante ressaltar que a capacidade de operação do sistema deve ser entre 25 e 30% (HESKETH, 1996). Assim, foi adotado que o ciclo de adsorção deve ser interrompido com 27,3% do tempo de adsorção, ou seja, aos 300,0 minutos.

6.1.5 Perda de Carga

O diâmetro da tubulação de chegada e saída no cilindro de adsorção é de 300 milímetros.

Ao longo de cada ramo do sistema de purificação há dois cotovelos de 90° e dois registros de gaveta, com um comprimento equivalente de 8,24 metros. Já o comprimento da tubulação é de 8,0 metros. Assim, o comprimento total (L_T) para o cálculo da perda de carga é igual a 16,24 metros.

Na Tabela 12 consta o resumo das informações apresentadas sobre a perda de carga no sistema.

Tabela 12: Perda de Carga na Tubulação e Acessórios.

Parâmetro de Projeto	Valor	Unidade
Comprimento equivalente (L_{eq})	8,24	m
Comprimento da tubulação (L_{TUB})	8,00	m
Comprimento total (L_T)	16,24	m
Coefficiente de atrito (f)	0,032	
Velocidade do gás na tubulação (v_T)	9,85	m/s
Diâmetro da tubulação (D)	0,30	m
Massa específica do biogás (ρ_B)	1,27	kg/m ³
Perda de carga (ΔP)	106,72	Pa
	10,78	mmH ₂ O

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Como o leito de adsorção possui 1,2 metros, a perda de carga mínima e máxima será de 30 cmH₂O (300 mmH₂O) e 150 cmH₂O (1500 mmH₂O). Para a conversão das unidades de pressão, foi considerado 1 Pascal como 0,101 milímetros de água.

Logo, somando as perdas de carga da tubulação e dos acessórios com a máxima perda de carga no leito de adsorção, 1500 mmH₂O, a máxima perda de carga do sistema é 1510,78 mmH₂O. Como foi proposto instalar dois sistemas idênticos em paralelo, a perda de carga total é de 3021,56 mmH₂O.

6.1.6 Vapor de Regeneração

O sistema de regeneração irá operar por 300,0 minutos. Hesketh (1996) sugere que o ciclo tenha 1/3 do tempo para adsorção, 1/3 do tempo para regeneração e o outro 1/3 para resfriamento e espera para o próximo ciclo de adsorção. Portanto o tempo de resfriamento e espera também será de 300,0 minutos.

A Tabela 13 apresenta os resultados para regeneração do carvão ativado do sistema.

Tabela 13: Parâmetros para Regeneração do Carvão Ativado.

Parâmetro	Valor	Unidade
Volume do Leito de Adsorção (V_{LA})	1,72	m^3
$10 \times V_{LA}$ / minuto	17,16	m^3/min
Vazão de regeneração (Q_R)	1029,60	m^3/h
	286,0	L/s

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Deve-se, então, submeter o leito de adsorção a uma vazão de regeneração de 286,0 L/s. O vapor utilizado para a regeneração pode ser o gás azoto ou uma mistura de gás nitrogênio com oxigênio, a uma temperatura elevada. Em testes laboratoriais realizados por Boulinguez (2010), foi utilizada uma composição volumétrica de 80% de N_2 e 20% de O_2 , ou somente azoto.

Quanto à temperatura de dessorção, em testes com carvões ativados dos tipos B1, NC60, FM30K e THC515, Boulinguez (2010) observou que o processo de dessorção é incompleto quando a temperatura é inferior a 200°C , tendo em vista o ponto de ebulição dos siloxanos. Enquanto na pesquisa realizada no Laboratório *CIP - Chimie et Ingénierie des Procédés*, na *École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes*, na cidade de Rennes, constatou que a dessorção do siloxano D_4 nos carvões B1 e NC60 foi máxima no minuto 35 e 18, com uma temperatura de $146,68^\circ\text{C}$ e $123,31^\circ\text{C}$, respectivamente.

Entretanto, quando o sistema purificador por adsorção estiver em operação, há a necessidade de realizar testes para determinar qual temperatura e composição volumétrica dos gases são ideais para uma eficiente dessorção.

6.1.7 Condensador

O condensador é importante para a recuperação dos resíduos do sistema, que neste caso são os siloxanos. O resumo das informações técnicas do condensador encontra-se na Tabela 14.

Tabela 14: Parâmetros do Condensador.

Parâmetro	Valor	Unidade
Concentração de entrada de siloxanos (y_i)	2,9	g/m^3
Tempo de dessorção (t_D)	5,0	h
Vazão de regeneração (Q_R)	1029,60	m^3/h
Eficiência	98	%
Massa de siloxanos dessorvida (m_{SD})	14630,62 14,63	g kg
Taxa de litros por kg de vapor	50	L/kg de siloxanos
Volume de água para condensação (V_C)	731,5 0,73	L m^3

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Portanto, após a passagem pelo condensador, os siloxanos podem ser recuperados pelo processo de decantação ou por destilação.

6.2 DESENHO DO SISTEMA DE PURIFICAÇÃO DE GASES POR ADSORÇÃO

Os desenhos do sistema de purificação de gases por adsorção de siloxanos através de carvão ativado são apresentados nos Apêndice 1 e Apêndice 2.

6.3 PROPOSIÇÕES PARA O SISTEMA DE PURIFICAÇÃO DE BIOGÁS DO ATERRO SANITÁRIO DE BRUSQUE

Além do sistema proposto, há algumas proposições para o Sistema de Purificação de Biogás gerado no Aterro Sanitário de Brusque:

✓ Para remover siloxanos, utilizar nas colunas do Sistema um carvão ativado obtido por ativação química pelo ácido fosfórico e que tenha origem da madeira, como por exemplo, o carvão ativado Picabiol B1. Fundamenta-se essa proposição com o exposto em Kajiyama (1993): “O melhor produto é normalmente produzido pela ativação química com ácido fosfórico, o qual produz um carvão com grande

superfície, consistindo de poros de dimensões moleculares”. Comprova-se isso, pois na pesquisa realizada em 2016 no Laboratório CIP (*Laboratoire CIP - Chimie et Ingénierie des Procédés*, na *École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes*, na cidade de Rennes), o carvão ativado mais eficiente nas análises é produzido através de ativação química com ácido fosfórico;

✓ Realizar experimentos para quantificar a concentração de siloxanos, conforme estabelecido pelas Normas Técnicas NBR 16650/2017 e 16651/2017, mesmo que o foco das Normas seja para a obtenção de biometano;

✓ Para os experimentos de siloxanos, contratar somente laboratórios acreditados na ABNT NBR ISO/IEC 17025 reconhecido pela CGCRE - Coordenação Geral de Acreditação do Inmetro e o seus equipamentos e instrumentos calibrados pela RBC - Rede Brasileira de Calibração nos ensaios relativos ao teor de siloxanos e de halogenados (Resolução ANP nº 685/2017);

✓ Caso queira-se obter biometano, ou seja, um gás com concentração de metano superior a 98%, deve se investir em outros tipos de tratamento que retirem além dos siloxanos e ácido sulfídrico, o gás carbônico. Segundo Grande (2011), pode-se aplicar tratamento por Purificação com Água (*Water scrubbing*), Purificação Química (*Chemical scrubbing*), por membranas ou pela Adsorção por Diferença de Pressão (*PSA - Pressure Swing Adsorption*).

7 CONCLUSÃO

O principal objetivo deste projeto é propor um sistema que reduza a danificação causada pela sílica nas máquinas de aproveitamento energético.

Por isso, o sistema de purificação do biogás do Aterro Sanitário de Brusque-SC por carvão ativado, para remoção de siloxanos, foi dimensionado visando uma eficiência próxima de 100%. Buscou-se um ciclo de adsorção mais prolongado devido à altura máxima do leito de adsorção adotada, e em consequência, um ciclo de dessorção também mais longo, para garantir a continuidade da eficiência de remoção de siloxanos.

A instalação de dois sistemas iguais de purificação no Aterro, além de atender as condições operacionais propostas por Hesketh (1996) e *Environmental Protection Agency* (2012), possui capacidade de tratar todo os siloxanos do biogás produzido no Aterro. Outro fator a ser considerado, é que em caso de falha ou problemas que levem a interrupção de um dos sistemas, ainda assim haverá remoção de siloxanos do biogás produzido em metade do Aterro Sanitário, contribuindo então na garantia de funcionamento das máquinas responsáveis pela geração de energia elétrica.

Importante destacar também que o sistema proposto se preocupou em recuperar os siloxanos dessorvidos, já que foi dimensionado o vapor de regeneração e o condensador.

Além disso, salienta-se que quando o sistema de purificação por adsorção estiver em operação, há a necessidade de realizar testes para determinar qual temperatura e composição volumétrica dos gases de regeneração são ideais para uma eficiente dessorção.

Quanto à viabilidade econômica de projetos de aproveitamento energético em Aterros Sanitários, o Comitê SC de Biogás (2017) afirma que “para viabilizar o aproveitamento energético do biogás para energia elétrica o Aterro Sanitário precisa produzir pelo menos 600 m³/h de biogás, a 50% de metano, o que exige uma disposição mínima de 300 ton/dia de resíduos sólidos urbanos”. Como a vazão média de biogás gerado no Aterro, calculada por Freire (2018), é de 5012,14 m³/h, e a taxa de metano é 57%, o sistema proposto possui viabilidade econômica.

Após essa pesquisa, conclui-se que novos estudos podem ser feitos para recuperar o siloxano líquido retido no condensador, com uma pureza suficiente para ser comercializado.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANP - Agência Nacional Do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução ANP N°685/2017**. Diário Oficial da União. Brasília - DF.

BORSCHIVER, S. **Mapeamento Tecnológico para Purificação de Biogás e Seu Aproveitamento: Panorama Mundial e Iniciativas Nacionais**. XX CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA. Florianópolis. Outubro 2014.

BOULINGUIEZ, B. **Procédé d'adsorption et régénération électrothermique sur textile de carbone activé. Une solution pour la problématique des COV dans le gaz à fort potentiel énergétique**. Génie des procédés. Université Rennes 1. 2010.

BOULINGUIEZ, B.; LE CLOIREC, P.; WOLBERT, D.. **Revisiting the Determination of Langmuir Parameters – Application to Tetrahydrothiophene Adsorption onto Activated Carbon**. Langmuir, Rennes , v.24, p 6420-6424. 2008.

CLEZAR, C.A; NOGUEIRA, A.C.R.. **Ventilação Industrial**. Universidade Federal de Santa Catarina. 2008.

GOVERNO DO ESTADO DE SANTA CATARINA. Comitê SC Biogás. **Marco Legal do Biogás**. Florianópolis. 2017.

DESOTEC. **Silica deposits on engine**. 2014. Disponível em <<https://www.desotec.com/wp-content/uploads/2014/04/silica-deposits-on-engine.png>> Acesso em 20 de abril de 2014.

DEWIL, R., APPELS, L., and BAEYENS, J., 2006. **Energy use of biogas hampered by the presence of siloxanes**. Energy Conversion and Management. v. 47 p. 1711-1722. 2006.

DUPONT, N. **Valorisation du biogaz de fermentation: combustion catalytique**. Université Claude Bernard, Lyon. 2010.

EICHLER, C.M.A.; WU, Y.; COX, S.S.; KLAUS, S.; BOARDMAN, G.D. **Evaluation of sampling techniques for gas-phase siloxanes in biogas**. Biomass and Bioenergy. Elsevier, v. 108, p. 1-6. 2018.

ESMAP - ENERGY SECTOR MANAGEMENT ASSISTANCE PROGRAMME. **The world bank handbook for the preparation of landfill gas to energy projects in Latin America and the Caribbean.** Waterloo, Ontario, 2004.

EPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **APTI - Air Pollution Training Institute 415: Control of Gaseous Emissions — Student Guide.** 2012.

FERNANDES, J. G. **Estudo da Emissão de Biogás em um Aterro Experimental.** Universidade Federal de Minas Gerais. 2009.

FREIRE, V.H.N.. **Estimativa do Potencial de Produção de Biogás de um Aterro Sanitário para Aproveitamento Energético.** Universidade Federal de Santa Catarina. 2018.

GARCIA, M. ; PRATS, D ; TRAPOTE, A.. **Presence of Siloxanes in the Biogas of a Wastewater Treatment Plant Separation in Condensates and Influence of the Dose of Iron Chloride on its Elimination.** *International Journal of Water Resources.* 2015.

GRANDE, C. A.. **Biogas Upgrading by Pressure Swing Adsorption, Biofuel's Engineering Process Technology.** InTech, p. 64-85. 2011.

HESKETH, H. E.. **Air Pollution Control: Traditional and Hazardous Pollutants.** Southern Illinois University. 1996.

ICLEI - GOVERNOS LOCAIS PELA SUSTENTABILIDADE. **Manual para aproveitamento do biogás.** São Paulo. 2009.

IUPAC– INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. **Compendium of Chemical Terminology Gold Book Version 2.3.3.** 2014.

KAJIYAMA, T. **Levantamento da Curva de Equilíbrio Termodinâmico Do Par Carvão Ativado C 119 (Carbomafra) e Metanol.** Universidade Estadual de Campinas. 1993.

KOEHLERT, K. **Activated carbon: Fundamentals and New Applications.** Chemical Engineering. 2017.

LE LEUCH, L.M.; SUBRENAT, A.; LE CLOIREC, P.. **Hydrogen sulphide adsorption and oxidation onto activated carbon cloth: applications to odorous gaseous treatments.** Langmuir, v. 19, p. 10869-10877. 2003.

NAM, S.; KANG, J.H.; PARK, J.K.; LEE, N.. **Adsorption characteristics of siloxanes in landfill gas by the adsorption equilibrium test.** Waste Management Elsevier Ltd. W, v. 33, p. 2091-2098. 2013.

ORTEGA, D. **Étude du traitement des siloxanes par adsorption sur matériaux poreux : application au traitement des biogaz.** Engineering Sciences (physics). Université de Nantes, 2009.

PROBIOGÁS. **Tecnologias de Digestão Anaeróbia com Relevância para o Brasil - Substratos, Digestores e Uso de Biogás.** Ministério das Cidades, Brasília. 2015.

SILVESTRE, V.V.. **Levantamento do Potencial de Geração de Biogás de Aterro Sanitário para Aproveitamento Sob a Forma de Energia Elétrica.** Universidade Federal de Santa Catarina. 2015.

SCHWEIGKOFER, M.; NIESSNER, R. **Determination of siloxanes and VOC in landfill gas and sewage gas by canister sampling and GC-MS/AES analysis.** Environmental Science & Technology, v. 33(20), p. 3680–3685. 1999.

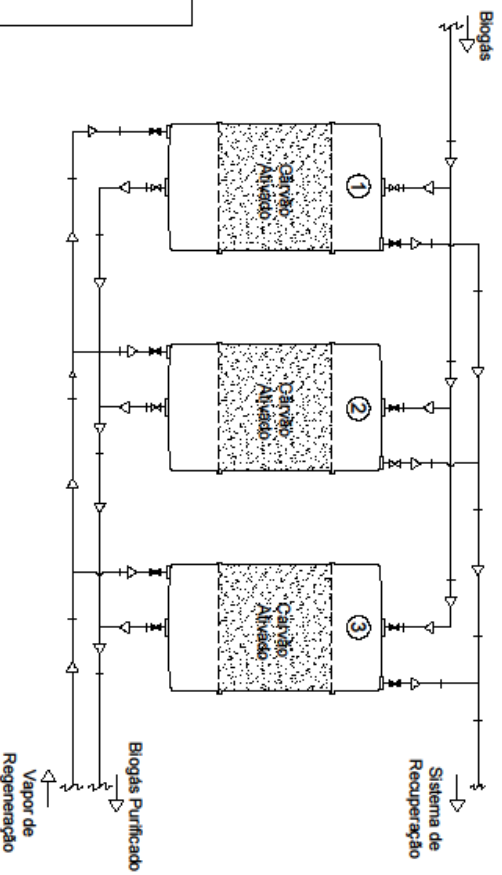
TANSEL, B.; SURITA, S.C.. **Oxidation of siloxanes during biogas combustion and nanotoxicity of Si-bases particles released to the atmosphere.** Environmental Toxicology and Pharmacology, Elsevier v. 37, p. 166-173. 2014.

TURCO, M.; AUSIELLO, A.; MICOLI, L.. **Treatment of biogas for feeding high temperature fuel cells: removal of harmful compounds by adsorption processes.** Suíça: Springer, p. 166. 2016.

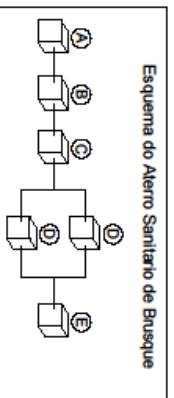
APÊNDICES

Apêndice 1: Sistema de Purificação de Biogás por Adsorção – Siloxanos.

Sistema de Purificação de Biogás por Adsorção - Siloxanos (D)



- (A) Desumidificador
- (B) Compressor
- (C) Filtro H2S
- (D) Remoção de Siloxanos
- (E) Aproveitamento energético



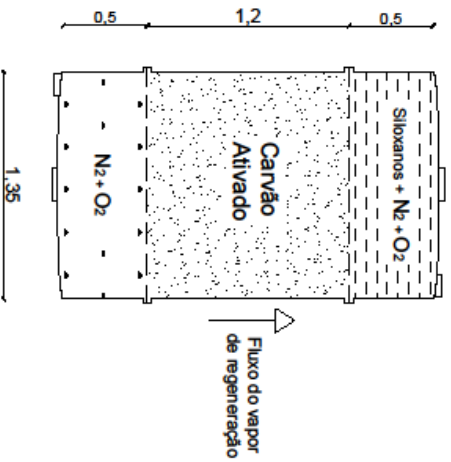
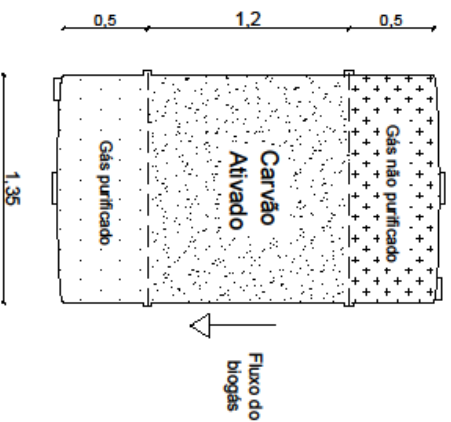
Aluno: Rafael da Silva Santos		ENS - UFSC	
Sistema de Purificação de Biogás por Adsorção - Siloxanos			
Esc. 150	Unidade: Metros	Data: 06/2018	1/2

Apêndice 2: Detalhamento do Sistema de Purificação.

Detalhamento do Sistema de Purificação

Detalhamento da Adsorção



Detalhamento da Regeneração



Aluno: Rafael da Silva Santos		ENS - UFSC	
Detalhamento do Sistema de Purificação			
Esc. 1:25	Unidade: Metros	Data: 06/2018	2/2

ANEXOS

Anexo 1: Boletim Técnico Carvão Ativado Granulado 119 – Carbomafra. (Fonte: Carbomafra, 2011).

 CARBOMAFRA	 SGS	BOLETIM TÉCNICO CARVÃO ATIVADO GRANULADO 119	
Curitiba, 19/09/2011	Boletim Número : 1072	Revisão: 1	Folha: 1/1

CARBONO ATIVADO 119

Carbônio 119 é um carvão ativado granulado de origem vegetal, de primeira calcinação, obtido pelo processo físico de ativação. Por ser produzido a partir de cascas de cocos, é dotado de elevada dureza e densidade, facilitando processos que necessitam de regenerações sucessivas. É desenvolvido para trabalhar em leitos fixos e móveis, no tratamento e purificação de diversos fluidos. As distribuições de partículas fornecidas são selecionadas para proporcionar em elevadas taxas de adsorção e baixas resistências ao fluxo, para cada aplicação específica.

APLICAÇÃO:

Carbônio 119 é utilizado no tratamento de água para remoção de compostos orgânicos, remoção de cloro, gosto e odor. Citamos por exemplo, tratamento de água em filtros domésticos, em uso industrial anterior às colunas de desmineralização, água potável e de processo. No tratamento de efluentes na fase final de polimento, para remoção de cor e traços de DQO.

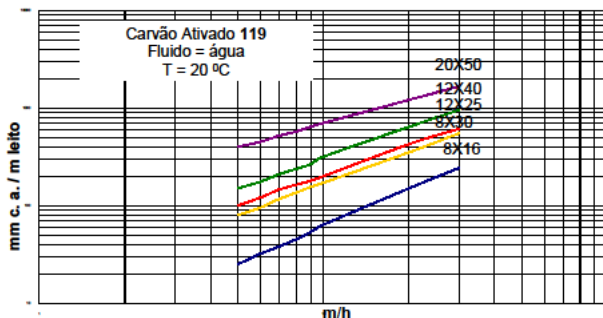
ESPECIFICAÇÕES

Aspecto	Grãos pretos inodoros, livres de materiais estranhos
Número de Iodo (MG I ² /G C.A., AWWA B 600/78)	850-950
Cinzas (% ASTM D 2866/83)	Máx. 10
Umidade (% ASTM D 2867/70)	Máx. 10
Densidade Aparente (G/CM ³ , ASTM D 2854/70)	0,45 – 0,55
Granulometria (Nominal, mesh, ASTM D 2862/70)	8x16 - 12x25 - 8X30 - 12x40
Dureza (% ASTM D 3802/79)	Min. 90

* a granulometria pode ser especificada com a quantidade retida na primeira malha e passante na última malha. A especificação segue no laudo de análise

** os valores acima podem sofrer variações conforme necessidade do cliente.

PERDA DE CARGA PARA CARVÃO ATIVADO GRANULADO CARBOMAFRA



EMBALAGEM

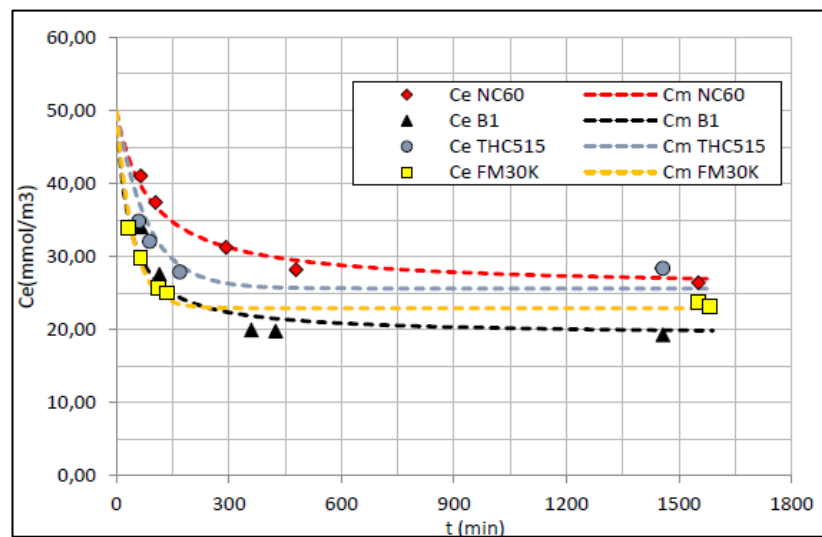
Sacos de rafia revestidos internamente com polietileno. Peso Líquido: 30 kg.

CÓPIA NÃO CONTROLADA

Anexo 2: Propriedades físicas dos materiais. PAN=poliacrilonitrila.

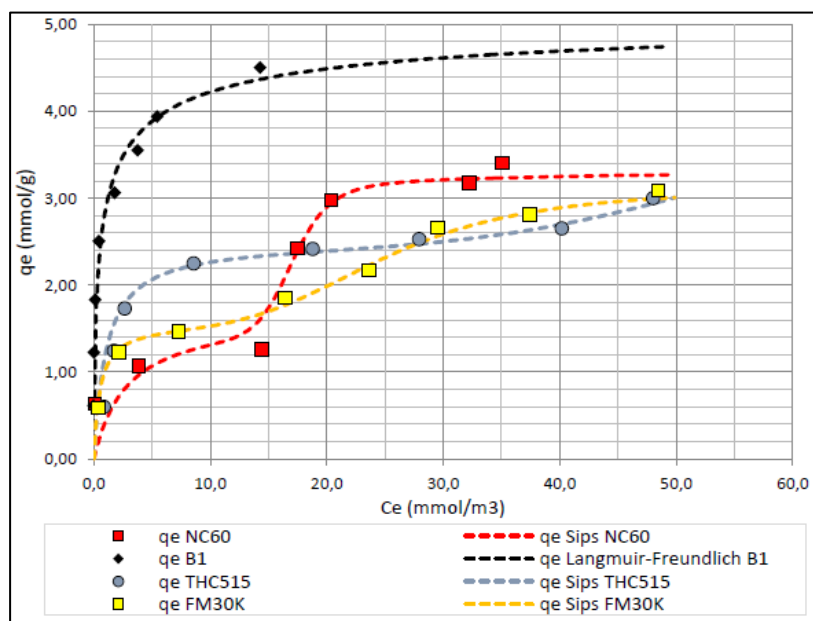
	Picabiol B1	NC60	FM30K	THC515
fournisseur	Pica	Pica	CCI	DACARB
précurseur	bois	noix de coco	viscose	PAN [†]
morphologie	grain	grain	tricoté	tissé
diamètre de grain/épaisseur (mm)	1,16	1,22	0,41	0,43
activation	H ₃ PO ₄ et H ₂ O 800 °C	H ₂ O et CO ₂ 900 °C	CO ₂ 900 °C	CO ₂ 900 °C
Analyse élémentaire (% massique)				
Phosphore	2,97%	0,29%	-	-
Cuivre	1,67%	-	-	-
Zinc	trace	2,86%	-	-
Aluminium	-	trace	2,24%	trace
Silicium	-	0,20%	-	trace
Calcium	-	0,27%	trace	trace
Sodium	-	trace	-	trace
Magnésium	-	trace	trace	-
Potassium	-	trace	-	trace
Fer	-	trace	-	trace
Chrome	-	-	-	trace
Chlore	-	-	-	trace
Porosité				
V ₀ (cm ³ .g ⁻¹)	1,39 ± 0,15	0,74 ± 0,04	0,68 ± 0,04	0,81 ± 0,07
V _{micro} (cm ³ .g ⁻¹)	0,74 ± 0,07	0,47 ± 0,03	0,46 ± 0,03	0,59 ± 0,03
V _{méso} (cm ³ .g ⁻¹)	0,65 ± 0,04	0,32 ± 0,01	0,21 ± 0,01	0,20 ± 0,01
S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	2 044 ± 183	1 212 ± 107	1 240 ± 79	1 576 ± 92
S _{DFT} (m ² .g ⁻¹)	1 740 ± 95	1 308 ± 41	1 323 ± 97	1 770 ± 184
S _{micro} (m ² .g ⁻¹)	1 443 ± 55	1 204 ± 58	1 239 ± 99	1 696 ± 173
d _{po} (nm)	2,71 ± 0,06	2,48 ± 0,34	2,19 ± 0,09	2,05 ± 0,07
d _{po} [*] (nm)	0,69 ± 0,30	0,56 ± 0,04	0,52 ± 0,04	0,53 ± 0,09
Groupes de surface (µeq.g ⁻¹)				
carboxylique	361	0	47	0
lactone	143	0	45	54
phénolique	517	87	194	177
basique	0	240	228	154
pH	2,69	10,30	6,66	6,54

Fonte: Boulinguez, 2010.

Anexo 3: Análise das curvas cinéticas para siloxano D₄.

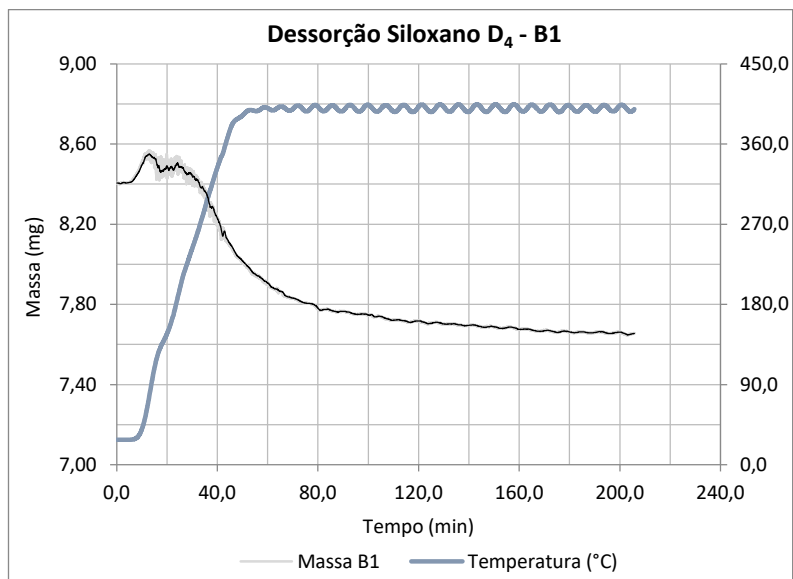
Fonte: Elaborada pelo Autor (2016).

Anexo 4: Análise das curvas isotérmicas para siloxano D₄.



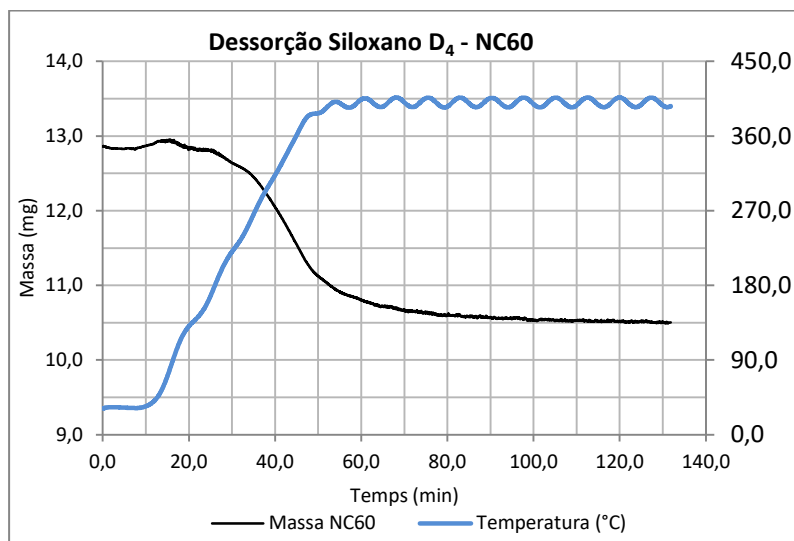
Fonte: Elaborada pelo Autor (2016).

Anexo 5: Análise da dessorção no carvão ativado B1.



Fonte: Elaborada pelo Autor (2016).

Anexo 6: Análise da dessorção no carvão ativado NC60.



Fonte: Elaborada pelo Autor (2016).